STUDII ȘI CERCETĂRI ÎN GEOȘTIINȚE

Vol. 2

CONSTANTIN RUSU
DUMITRU BULGARIU
(coordonatori)

EDITURA UNIVERSITĂȚII „ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAȘI

STUDII ŞI CERCETĂRI ÎN GEOŞTIINŢE

VOLUMUL II

Scanned with OKEN Scanner

Editat cu sprijinul Academiei Române, Filiala din Iaşi
Volum dedicat Centenarului Marii Uniri

Volumul conţine Rapoarte de cercetare ştiinţifică ale Colectivului de Geografie, Academia Română – Filiala din Iaşi

Referenţi ştiinţifici:
Prof. univ. dr. ALEXANDRU UNGUREANU – Membru corespondent al Academiei Române, Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
Prof. univ. dr. POMPEI COCEAN – Universitatea Babeş-Bolyai, Cluj-Napoca
Prof. univ. dr. CORNELIU IAŢU – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi

Autori:
CS I dr. DUMITRU BULGARIU
CS I dr. IONEL MUNTELE
CS II dr. CRISTIAN VALERIU PATRICHE
CS III dr. RADU GABRIEL PÎRNÂU
CS III dr. BOGDAN ROŞCA
CS I dr. CONSTANTIN RUSU
CS I dr. EUGEN RUSU
CS III dr. OANA CRISTINA STAN

Colaboratori:
DAN AŞTEFANEI – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
ELENA-DIANA BOBRIC – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
LAURA BULGARIU – Universitatea Tehnică „Gh. Asachi" din Iaşi
IULIANA BULIGA – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
CODRUŢ ŞTEFAN CIOBANU – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
ADRIAN GROZAVU – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
CIPRIAN MĂRGĂRINT – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
AURELIA ANDREEA SCARLAT – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi
IONUŢ VASILINIUC – Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi

Redactor: MARIUS-NICUŞOR GRIGORE
Coperta: MANUELA OBOROCEANU

ISBN general: 978-606-714-254-9
ISBN vol. II: 978-606-714-478-9

© Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza", 2018
700109 – Iaşi, str. Pinului, nr. 1A, tel. /fax: (0232) 314947
http://www. editura. uaic. ro e-mail: editura@uaic. ro

Responsabilitatea asupra conţinutului lucrărilor revine exclusiv autorilor.

Scanned with OKEN Scanner

STUDII ŞI CERCETĂRI ÎN GEOŞTIINŢE

VOLUMUL II

CONSTANTIN RUSU • DUMITRU BULGARIU
(coordonatori)

Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" Iaşi
2018

Scanned with OKEN Scanner

Constantin Rusu
Profesor la Departamentul de Geografie, Facultatea de Geografie şi Geologie de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, şi cercetător ştiinţific în cadrul Colectivului de Geografie de la Filiala din Iaşi a Academiei Române. Domeniile de cercetare sunt ştiinţa solului, geomorfologia, hazardele şi riscurile naturale. Este laureat al Academiei Române în domeniul geoştiinţelor şi al Academiei de Ştiinţe Agricole şi Silvice din România. Autor a 14 monografii şi peste 140 articole ştiinţifice.

Dumitru Bulgariu
Profesor la Departamentul de Geologie, Facultatea de Geografie şi Geologie de la Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, şi cercetător ştiinţific în cadrul Colectivului de Geografie de la Filiala din Iaşi a Academiei Române. Domeniile de cercetare sunt geochimia analitică, pedogeochimia, termodinamica şi cinetica proceselor geochimice. Este laureat al Academiei Române în domeniul geoştiinţelor. Autor a 12 monografii şi peste 150 articole ştiinţifice.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României
Studii şi cercetări în geoştiinţe / coord.: Constantin Rusu, Dumitru Bulgariu. - Iaşi: Editura Universităţii „Al. I. Cuza", 2016-2018
2 vol.
ISBN 978-606-714-254-9
Vol. 2. - 2018. - Conţine bibliografie. - ISBN 978-606-714-478-9

I. Rusu, Constantin (coord.)
II. Bulgariu, Dumitru (coord.)

631.4

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

PREFAŢĂ 7

ARGUMENT 9

Partea I

CARTOGRAFIEREA DIGITALĂ A ÎNVELIŞULUI DE SOL

CAPITOLUL I

MODELAREA SPAŢIALĂ A SUSCEPTIBILITĂŢII TERENULUI LA ALUNECĂRI . . . 13

PATRICHE CRISTIAN VALERIU, PÎRNĂU RADU GABRIEL, ROŞCA BOGDAN, MĂRGĂRINT CIPRIAN, GROZAVU ADRIAN

CAPITOLUL II

MODELAREA SPAŢIALĂ A ÎNSUŞIRILOR PRINCIPALE ALE SOLULUI 21

PATRICHE CRISTIAN VALERIU, ROŞCA BOGDAN, PÎRNĂU RADU GABRIEL, VASILINIUC IONUŢ

Partea a II-a

POPULAŢIA ŞI TOPONIMIA ROMÂNIEI ÎN CONTEXT EUROPEAN

CAPITOLUL III

DINAMICA STĂRII SOCIALE A POPULAŢIEI ÎN EUROPA POSTCOMUNISTĂ . . . 41

MUNTELE IONEL

CAPITOLUL IV

DINAMICA RAPORTURILOR DINTRE POPULAŢIE ŞI MEDIU ÎN EUROPA POSTCOMUNISTĂ. 59

MUNTELE IONEL

Partea a III-a

STUDIUL RELAŢIILOR DE INTERDEPENDENŢĂ ALE SISTEMELOR GEOGRAFICE ÎN CONTEXT LOCAL, REGIONAL ŞI CONTINENTAL

CAPITOLUL V

DINAMICI RECENTE (DUPĂ 1989) ALE SUPRAFEŢELOR DE PĂDURI DIN ROMÂNIA 79

RUSU EUGEN, DIANA-ELENA BOBRIC

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI

SRTS 2012 – PROBLEME ACTUALE PRIVIND DIAGNOSTICAREA ŞI ÎNCADRAREA TAXONOMICĂ A SOLURILOR ROMÂNIEI 89

RUSU CONSTANTIN, BULGARIU DUMITRU, PÎRNĂU RADU GABRIEL, VASILINIUC IONUŢ

CAPITOLUL VII

CONSIDERAŢII PRIVIND NECESITATEA ACTUALIZĂRII ŞI COMPATIBILIZĂRII METODELOR DE ANALIZĂ A SOLURILOR UTILIZATE ÎN ROMÂNIA (PARTEA I) 149

BULGARIU DUMITRU, LAURA BULGARIU, RUSU CONSTANTIN

CAPITOLUL VIII

CONSIDERAŢII PRIVIND ANALIZA CARBONAŢILOR DIN SOLURI 185

BULGARIU DUMITRU, ANDREEA AURELIA SCARLAT, LAURA BULGARIU, AŞTEFANEI DAN, CIOBANU ŞTEFAN CODRUŢ

CAPITOLUL IX

ESTIMAREA CONTAMINĂRII CU ARSEN A UNOR SEDIMENTE LITORALE DE LA MAREA NEAGRĂ 233

CRISTINA OANA STAN, IULIANA BULIGA

Scanned with OKEN Scanner

PREFAŢĂ

Recentul periodic editat de Colectivul de Geografie al Filialei Iaşi a Academiei Române, „Studii şi cercetări în geoştiinţe", este acum la a doua sa apariţie şi confirmă din plin liniile directoare care se puteau observa încă din primul volum: multilateralitatea preocupărilor cercetătorilor, caracterul interdisciplinar al activităţii ştiinţifice, formaţia ştiinţifică serioasă a autorilor şi deschiderea spre o cercetare ştiinţifică strâns legată de preocupările practice actuale pe plan mondial.

Deşi puţin numeroşi şi tineri, în marea lor majoritate, geografii şi geochimiştii din colectiv reuşesc să acopere o gamă largă de domenii de cercetare, în care intră geomorfologia, geografia solurilor şi pedologia, geografia populaţiei, geografia economico-socială, geografia mediului, biogeografia, geografia resurselor naturale ş.a.

Din tematica abordată, se remarcă o serie de teme strâns legate de problematica social-economică a lumii contemporane: determinarea pe baza îmbinării mai multor parametri fizici şi economici a ariilor predispuse la alunecări de teren (C. Patriche şi colab.), stabilirea pe baze statistico-matematice a proprietăţilor productive ale solului (C. Patriche şi colab.), urmărirea modificării substanţiale a raporturilor dintre populaţie şi mediu, la nivelul întregii Europe (I. Muntele), analiza mutaţiilor în structura socială şi în standardul de viaţă ale populaţiei pe ansamblul continentului nostru (I. Muntele) ş.a.

O analiză atentă este acordată problemelor pe care le ridică influenţa activităţilor productive ale omului, industrializarea şi urbanizarea accelerate etc. asupra mediului şi, mai ales, asupra resurselor naturale ale globului – în domeniul resurselor forestiere (E. Rusu şi colab.), în cel al menţinerii calităţii apelor marine din sectorul litoral (Cristina O. Stan şi colab.) etc.

Volumul nu are, însă, un caracter simplu, practicist, nelipsind din tematica lucrărilor publicate, problemele generale, teoretice, cum este aceea a completării şi corectării clasificării solurilor României (C. Rusu şi colab.), cu observaţii bazate pe o bogată experienţă de teren şi de laborator, care, credem, ar merita să fie luate în consideraţie la nivel mondial, sau acelea referitoare la actualizarea şi completarea metodelor de analiză a solului sau la perfecţionarea metodelor de analiză a carbonaţilor din sol (ambele datorate colectivelor coordonate de D. Bulgariu).

Scanned with OKEN Scanner

Lucrările publicate în volum se caracterizează, în ansamblu, prin utilizarea unei metodologii avansate de cercetare, care a permis obţinerea unei informaţii cantitative detaliate şi precise, ceea ce sporeşte utilitatea lor efectivă. Este de dorit ca ele sa fie avute în vedere de diferiţii utilizatori, mai ales din domeniul agriculturii şi al cercetărilor agrotehnice, dar şi din cel al urbanismului şi al sănătăţii publice.

Prof. univ. dr. em., m.c. al Academiei Române, Alexandru Ungureanu

Scanned with OKEN Scanner

ARGUMENT

În ultimii 10-15 ani, la nivel internaţional, în domeniul Geoştiinţelor s-au înregistrat progrese remarcabile, atât la nivelul abordărilor teoretice, cât şi la nivel aplicativ. Din acest punct de vedere, domeniul Geoştiinţelor are unul dintre cele mai ridicate ritmuri de dezvoltare iar acest aspect este vizibil nu numai prin volumul impresionant de studii şi cercetări, ci mai ales prin calitatea acestora. Caracteristicile definitorii ale evoluţiei actuale a studiilor şi cercetărilor din domeniul Geoştiinţelor sunt următoarele: (i) inter- şi trans-disciplinaritatea, respectiv maniera integrată de abordare şi soluţionare a problemelor specifice domeniului; (ii) modificarea profundă a obiectivelor şi direcţiilor de cercetare abordate; (iii) reconfigurarea strategiilor de cercetare prin actualizarea şi modernizarea inovativă a metodologiilor de studiu şi a modelelor de relaţionare a informaţilor. Aceste aspecte nu reies din argumentele care justifică promovarea anumitor direcţii de cercetare, ci rezultă din realitatea obiectivă, care impune necesitatea găsirii unor soluţii imediate, realiste şi viabile, la o serie de probleme extrem de complexe şi de variate.

Dintre problemele de interes major, de la nivel regional până la nivel continental şi chiar planetar, se pot enumera: aspectele referitoare la schimbările climatice majore şi efectele acestora pe termen mediu şi lung, atât la nivel local, cât şi la nivel planetar; problemele referitoare la gestionarea raţională şi sustenabilă a resurselor naturale (resursele minerale utile, de sol, de apă etc.); dinamica populaţiei în raport cu evoluţia socio-economică şi elementele definitorii ale spaţiului geografic; monitorizarea şi controlul riguros al poluării şi degradării mediului la nivelul tuturor componentelor sale ş.a. Complexitatea extremă a acestor probleme depăşeşte limitele metodelor şi modelelor „tradiţionale" de cercetare, abordarea inter- şi trans-disciplinară constituindu-se în acest caz nu doar într-o necesitate, ci şi într-o modalitate (deocamdată unică) de a obţine soluţii, cu valenţe teoretice şi practice acceptabile. În acest context, tendinţele de coagulare şi delimitare în cadrul Geoştiinţelor a unor noi subdomenii cu caracter inter- şi trans-disciplinar (cum este cazul Ştiinţei Mediului, Ştiinţei Solului etc.) nu sunt nejustificate şi nici întâmplătoare, ci reprezintă rezultatul firesc al dezvoltării evolutive din domeniul Geoştiinţelor.

Domeniul Geoştiinţelor din România se înscrie relativ bine în tendinţele şi ritmul de evoluţie manifestate la nivel internaţional, contribuţiile cercetătorilor români fiind remarcabile ca volum, dar mai ales sub aspect calitativ. Ţinând cont de diferenţele semnificative dintre nivelul de finanţare a domeniului Geoştiinţelor din ţările Uniunii Europene şi cel „practicat" în ultimii 25 de ani în România, eforturile şi rezultatele cercetătorilor români sunt mai mult decât lăudabile. În condiţiile unei subfinanţării cronice „aplicate"

Scanned with OKEN Scanner

domeniului Geoştiinţelor (şi nu numai) din România, doar pasiunea, inteligenţa şi volumul de muncă enorm depus de cercetătorii români au făcut posibilă menţinerea Geoştiinţelor din România în topul elitelor cercetării ştiinţifice europene şi internaţionale. Existenţa unui decalaj între România şi celelalte ţări din Uniunea Europeană este însă evidentă şi incontestabilă. În aceste condiţii cercetarea din domeniul Geoştiinţelor din România face eforturi extrem de mari nu numai pentru a se dezvolta în acelaşi ritm cu cel european, ci şi pentru a diminua decalajele existente.

Colectivul de Geografie de la Filiala din Iaşi a Academiei Române, în aceleaşi condiţii ca şi alte institute de cercetare din România, încearcă să ţină pasul cu tendinţele şi nivelul cercetărilor actuale la nivel european şi internaţional. Limitările financiare şi logistice au fost compensate într-o anumită măsură prin inteligenţa, inventivitatea, pasiunea şi munca depusă de cercetătorii din cadrul colectivului, dar şi de colaboratorii acestora, chiar dacă aceste eforturi nu au fost totdeauna apreciate la adevărata lor valoare. În acest context a fost elaborat şi volumul II din seria monografică „Studii şi cercetări în geoştiinţe". Alături de sinteza rezultatelor referitoare la realizările ştiinţifice proprii, obţinute de membrii Colectivului de Geografie, prezentul volum include şi abordări originale în contextul interdisciplinar mai larg al problematicii actuale din domeniul Geoştiinţelor, respectiv al unor probleme din zona de convergenţă a mai multor domenii ştiinţifice.

Prin conţinutul şi maniera de organizare a contribuţiilor ştiinţifice din acest volum încercăm să lăsăm deschisă posibilitatea fiecăruia de a găsi semnificaţiile informaţiilor ştiinţifice şi dincolo de limitele formale ale unui domeniu ştiinţific sau altul. Prezentul volum nu se adresează exclusiv specialiştilor din domeniul Geoştiinţelor, ci tuturor celora care, direct sau indirect, sunt preocupaţi de diferite probleme emergente din acest domeniu. Ne exprimăm anticipat mulţumirile pentru orice sugestie ce ne va fi transmisă de către cititori, în vederea îmbunătăţirii calităţii ştiinţifice a volumelor viitoare din această serie monografică.

Prof. univ. dr., CS I Constantin RUSU

Prof. univ. dr., CS I Dumitru BULGARIU

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA I

CARTOGRAFIEREA DIGITALĂ A ÎNVELIŞULUI DE SOL

CAPITOLUL I

MODELAREA SPAŢIALĂ A SUSCEPTIBILITĂŢII TERENULUI LA ALUNECĂRI

PATRICHE CRISTIAN VALERIU, PÎRNĂU RADU GABRIEL, ROŞCA BOGDAN,
MĂRGĂRINT CIPRIAN, GROZAVU ADRIAN

CAPITOLUL II

MODELAREA SPAŢIALĂ A ÎNSUŞIRILOR PRINCIPALE ALE SOLULUI

PATRICHE CRISTIAN VALERIU, ROŞCA BOGDAN, PÎRNĂU RADU GABRIEL,
VASILINIUC IONUŢ

CAPITOLUL I

MODELAREA SPAŢIALĂ A SUSCEPTIBILITĂŢII TERENULUI LA ALUNECĂRI

Cristian Valeriu PATRICHE[(1)]; Radu Gabriel PÎRNĂU[(1)]; Bogdan ROŞCA[(1)]; Ciprian MĂRGĂRINT[(2)]; Adrian GROZAVU[(2)]

[(1)]Academia Română, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, nr. 8, 700505, Iaşi, România; e-mail: *pvcristi@yahoo.com*
[(2)]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, nr. 20A, 700505, Iaşi, România

I. Introducere
II. Regresia logistică vs. procesul analitic de ierarhizare
III. Importanţa relativă a factorilor de control
Bibliografie

SPATIAL MODELLING OF LANDSLIDE SUSCEPTIBILITY

Landslide susceptibility, as part of landslide risk, represents the spatial occurrence probability of landslides. In the first part of our study, two methods are applied and compared, namely the logistic regression and the analytical hierarchy process (AHP). The logistic regression is a statistical, quantitative method that produces a continuous probability map for landslide occurrences, based on a linear combination of quantitative predictors. On the other hand, AHP is a semiqualitative approach that uses expert-knowledge to derive factor / class weights. The two methods were applied in medium size river basin (Dobrovăţ basin, Central Moldavian Plateau). The results show that the logistic regression performs better than AHP, 82.8 % of landslide area being correctly classified as highly and very highly susceptible to landsliding. Also, it has been shown that the standard deviation method is superior to equal intervals or natural breaks (Jenks) methods. In the second part of our study, 4 sectors from different environmental settings were analyzed in order to quantify the relative importance of landsliding factors. The logistic regression method was applied in these sectors and the importance of control factors was assessed by means of the logistic regression coefficients. The results show that landslide susceptibility depends mainly on land use, slope, slope height and lithology, with quite variable influences from one sector to another.

Key words: *landslides, logistic regression, analytical hierarchy process, factor weights*

I. INTRODUCERE

Cuantificarea susceptibilităţii terenului la alunecare s-a realizat în principal prin folosirea metodei regresiei logistice, fiind testat şi procesul de ierarhizare analitică (AHP). Susceptibilitatea terenurilor la alunecare este o

Scanned with OKEN Scanner

componentă importantă în ecuaţia riscului la alunecări, fiind definită drept probabilitatea de apariţie în viitor a alunecărilor într-un anumit areal. Evaluarea acesteia urmăreşte aprecierea cantitativă şi calitativă a clasificării, volumului (sau a suprafeţei) şi distribuţiei spaţiale ale alunecărilor de teren care există şi / sau care pot apărea într-o regiune [*R. Fell et al., 2008*]. Cartografierea susceptibilităţii la alunecare pune în evidenţă distribuţia spaţială a sectoarelor de versant potenţial instabile pe baza studiului detaliat a factorilor responsabili de producerea alunecărilor, prin luarea în considerare a suprapunerii spaţio-temporale a factorilor care au generat în trecut astfel de procese [*F. Guzetti et al., 1999*].

In România alunecările de teren sunt o realitate frecventă, cu precădere în cadrul regiunilor deluroase. Studiile referitoare la acestea au încercat să descifreze tipologia, modul de manifestare şi evoluţia lor, rămânând însă, în mare parte, tributare descriptivismului. Recent au fost elaborate studii care încearcă să aplice metode şi tehnici cantitative noi de evaluare a riscului la alunecări de teren, în special a componentei reprezentate de susceptibilitatea la alunecări şi a cartografierii adecvate a acesteia [*M. Micu şi D. Bălteanu, 2009; D. Bălteanu et al., 2010; I. Armaş, 2011; A. Grovazu et al., 2012*].

Pe aceeaşi linie a cercetărilor se înscrie şi lucrarea de faţă, care îşi propune evaluarea susceptibilităţii la alunecări de teren în cadrul a două sectoare de dealuri joase din România, situate în regiuni geografice diferite ale ţării. Prin aplicarea metodei regresiei logistice [*Y. Thiery et al. 2007; H.A. Nefeslioglu et al., 2008; S.B. Bai et al., 2010; E. Van Den Eeckhaut et al., 2010*]. Se urmăreşte atât surprinderea relaţiilor dintre factorii responsabili de producerea alunecărilor de teren şi distribuţia spaţială, cât şi specificitatea acestora, fapt deosebit de util pentru îmbunătăţirea prognozelor cu privire la riscul reprezentat de aceste fenomene.

II. REGRESIA LOGISTICĂ VS. PROCESUL ANALITIC DE IERARHIZARE

Aplicaţiile noastre s-au derulat pe mai multe zone test, situate în condiţii fizico-geografice diferite. Una dintre ele este porţiune din Podişul Central Moldovenesc (130 km^2), situată în cadrul bazinului hidrografic Dobrovăţ. În această regiune, alunecările de teren active şi potenţial active au fost cartate cu grad ridicat de acurateţe, folosind planuri topografice 1:5000, ortofotoplanuri şi verificări în teren. Au fost identificate 86 de areale cu alunecări, reprezentând 13,7 % din suprafaţa regiunii studiate.

Un număr de 9 variabile au fost avute în vedere pentru cuantificarea susceptibilităţii terenului la alunecări, din care 5 variabile au fost selectate pentru analiză [*figura 1*], pe baza testului de toleranţă (TOL) şi prin procedura progresivă de introducere a variabilelor în modelul de regresie logistică: altitudinea, panta, expoziţia, litologia de suprafaţă şi utilizarea terenului [*C.V. Patriche et al., 2016*].

Scanned with OKEN Scanner

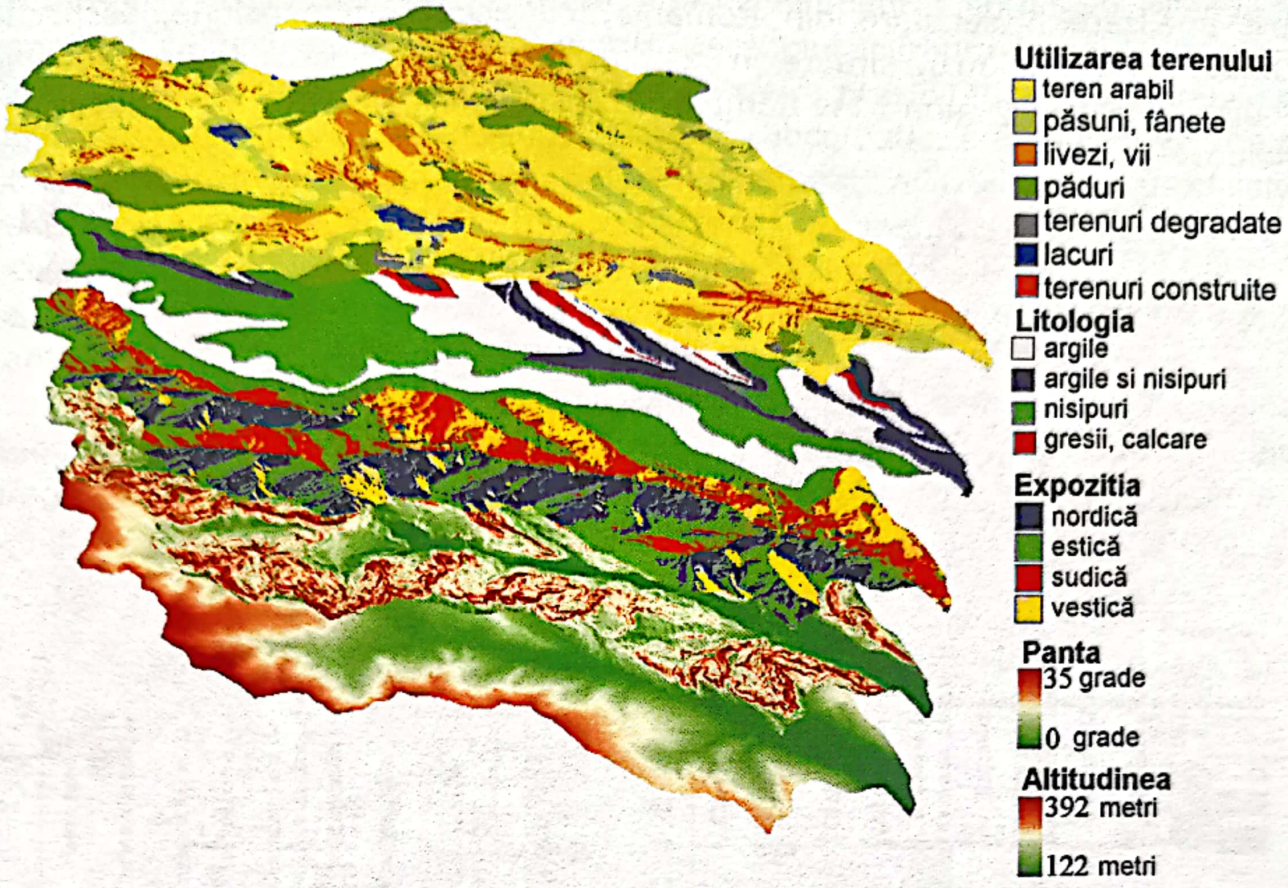


Figura 1. Principalii factori de control ai susceptibilităţii terenului la alunecare în bazinul Dobrovăţ.

Pentru a extrage valorile predictorilor din straturile de tip raster, a fost generată o reţea densă de puncte echidistante, în interiorul şi în afara zonelor cu alunecări. Aproximativ jumătate dintre puncte, din partea estică a arealului studiat, au fost folosite pentru elaborarea modelelor, în timp ce cealaltă jumătate, din partea vestică, a fost folosită ca eşantion independent de validare. Procesul analitic de ierarhizare a fost folosit pentru derivarea importanţei (greutăţii) factorilor de control ai alunecărilor. Greutăţile claselor au fost considerate valorile densităţii alunecărilor normalizate între 0 şi 1. Distribuţiile spaţiale ale claselor de susceptibilitate la alunecări de teren obţinute prin cele 2 metode sunt redate în *figura 2*.

Compararea rezultatelor [*figurile 3; 4*] arată că regresia logistică este mai adecvată pentru modelarea susceptibilităţii terenului la alunecare, 82,8 % din arealul cu alunecări fiind încadrat în clasele de susceptibilitate mare şi foarte mare. De asemenea, rezultatele arată că metoda deviaţiei standard este superioară ca metodă de separare a claselor de susceptibilitate faţă de metoda intervalelor egale sau punctelor naturale de rupere [*G. Jenks, 1977*].

III. IMPORTANŢA RELATIVĂ A FACTORILOR DE CONTROL

O altă aplicaţie a vizat evaluarea importanţei relative a factorilor de control pentru producerea alunecărilor de teren [*C. Mărgărint et al., 2013*]. Au

Scanned with OKEN Scanner

fost analizate 4 sectoare din România, cu aceeaşi dimensiune, respectiv 15x15 km (225 km^2), situate în condiţii fizico-geografice diferite (două în Podişul Moldovei, unul în Câmpia Transilvaniei şi unul în Subcarpaţii Moldovei).

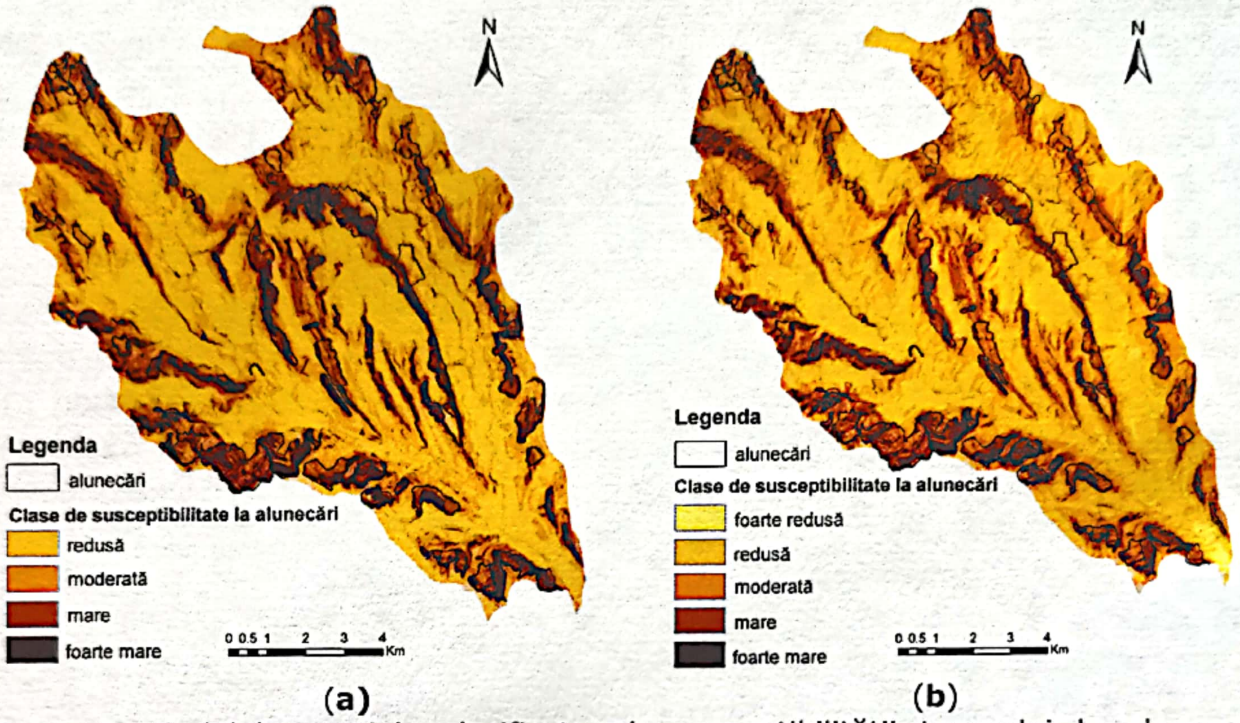


Figura 2. Modelele spaţiale clasificate ale susceptibilităţii terenului la alunecare obţinute prin regresie logistică (**a**) şi AHP (**b**).

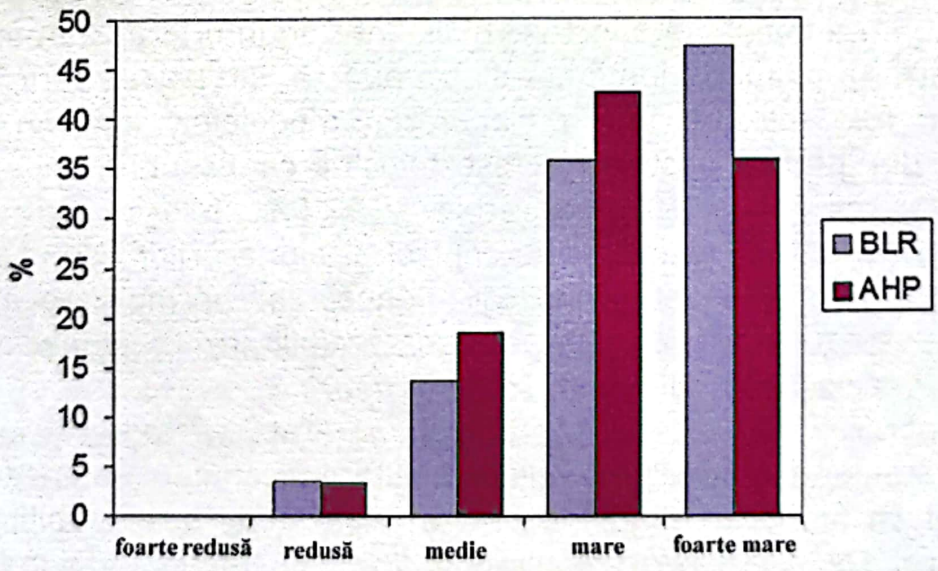


Figura 3. Compararea arealului cu alunecări incluse în diferitele clase de susceptibilitate.

Pentru fiecare sector, s-a realizat un inventar detaliat al alunecărilor active, potenţial active şi stabilizate, baza de plecare fiind ortofotoplanurile din anul 2006, la care se adaugă verificările pe planurile topografice 1:5000 şi verificările efectuate în teren. Pentru fiecare sector s-au generat în mediu GIS

Scanned with OKEN Scanner

factori de control potenţiali, incluzând altitudinea, panta, altitudinea relativă în raport cu talvegurile proxime, expoziţia terenului, curbura terenului în plan, profil şi medie, distanţa faţă de reţeaua de râuri, precipitaţiile medii anuale şi utilizarea terenului. În plus, pentru sectorul subcarpatic, s-a avut în vedere şi litologia depozitelor de suprafaţă, datorită diversităţii acesteia. Pentru celelalte sectoare, acest factor nu a fost considerat în analiză, deoarece litologia acestora este relativ uniformă. Variabilele calitative, respectiv utilizarea terenului, litologia şi clasele de expoziţie, au fost convertite în variabile cantitative prin calcularea densităţii alunecărilor.

Straturile tematice au fost integrate în cadrul unui Sistem Informaţional Geografic (SIG) în vederea gestionării georeferenţiate, prin intermediul programelor TNTMips 6.9 şi ArcGIS 9.3. Prelucrarea statistică a datelor s-a realizat cu ajutorul programelor EXCEL 2003 şi XLSTAT 2010 trial version.

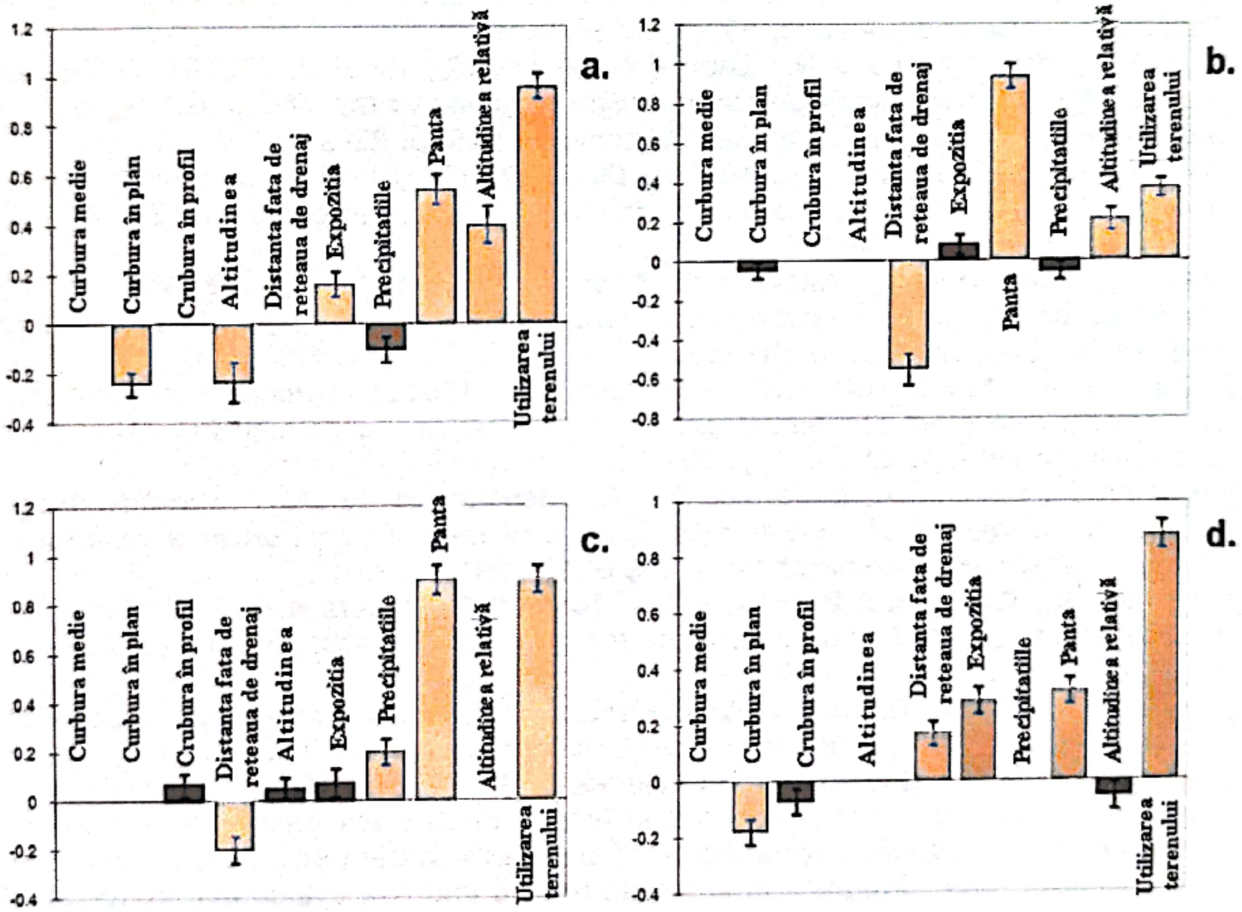


Figura 4. Valorile coeficienţilor de regresie standardizaţi indicând influenţa relativă a predictorilor (**a** – Căpuşu de Câmpie; **b** – Lungani; **c** – Şipote; **d** – Helegiu).

În continuare s-a procedat la calculul susceptibilităţii terenurilor la alunecare, folosind metoda regresiei logistice progresive. Într-o prima etapă, au fost generate reţele dense de puncte echidistante pentru a extrage valorile din straturile informaţionale reprezentând factorii de control şi distribuţia spaţială a alunecărilor de teren. Modelele spaţiale continue ale susceptibilităţii au fost clasificate în clase de susceptibilitate, folosind algoritmul Jenks.

Scanned with OKEN Scanner

Acurateţea modelelor a fost evaluată prin prisma curbei ROC şi ariei de sub această curbă, precum şi prin prisma corectitudinii încadrării punctelor în zonele cu alunecări sau fără alunecări.

Rezultatele arată că, pentru toate sectoarele analizate, susceptibilitatea terenului la alunecare depinde, în principal, de utilizarea terenului, panta şi distanţa faţă de reţeaua de râuri. În plus, litologia joacă un rol important în cazul sectorului subcarpatic [*figura 4*]. Studiul arată că ponderile factorilor, determinate pe baza regresiei logistice, scot în evidenţă caracteristici importante privind manifestarea alunecărilor de teren în regiunile studiate.

BIBLIOGRAFIE

[1] **Armaş I.** (2011). *An analytic multicriteria hierarchical approach to assess landslide vulnerability. Case study: Cornu village, Subcarpathian Prahova Valley / Romania.* Zeitschrift für Geomorphologie, 55, p. 209-229.

[2] **Bai S.B., Wang J., Lu G.N., Zhou P.G., Hou S.S., Xu S.N.** (2010). *GIS-based logistic regression for landslide susceptibility mapping of the Zhongxian segment in the Threee Gorges area, China.* Geomorphology, 115, p. 23-31.

[3] **Bălteanu D., Chendeş V., Sima M., Enciu P.** (2010). *A country-wide spatial assessment of landslide susceptibility in Romania.* Geomorphology, 124, p. 102-112.

[4] **Fell R., Corominas J., Bonnard C., Cascini L., Leroi E., Savage W.Z.** (2008). *Guidlines for landslide susceptibility, hazard and risk zoning for land-use planning.* Engineering Geology, 102, p. 90-111.

[5] **Grozavu A., Mărgărint M.C., Patriche C.V.** (2012). *Landslide susceptibility assessment in the Brăieşti-Sineşti sector of Iaşi Cuesta.* Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences, 7, p. 39-47.

[6] **Guzetti F., Carara A., Cardinali M., Reichenbach P.** (1999). *Landslide hazard evaluation: a review of current techniques and their application in a multi-scale study, Central Italy.* Geomorphology, 31, p. 181-216.

[7] **Hijmans R., Cameron S.E., Parra J.L., Jones P.G., Jarvis A.** (2005). *Very high resolution interpolated climate surfaces for global land areas.* International Journal of Climatology, 25, p. 1965-1978.

[8] **Jenks G.F.** (1977) *Optimal Data Classification for Choropleth Maps.* Occasional Paper No. 2. Department of Geography, University of Kansas, Lawrence.

[9] **Mărgărint M.C., Grozavu A., Patriche C.V.**, (2013). *Assessing the spatial variability of weights of landslide causal factors in different regions from Romania using logistic regression.* Natural Hazards and Earth System Sciences, 13, p. 3339–3355, Special Issue: Progress in landslide hazard and risk evaluation, Editor(s): P. Reichenbach, M.-C. Llasat, and A. Günther.

[10] **Micu M., Bălteanu D.** (2009). *Landslide hazard assessment in the Curvature Carpathians and Subcarpathians, Romania.* Zeitschrift für Geomorphologie, Supplementbände, 53 (2), p. 31-47.

[11] **Nefeslioglu H.A., Duman T.Y., Durmaz S.** (2008). *Landslide susceptibility mapping for a part of tectonic Kelkit Valley (Eastern Black Sea region of Turkey).* Geomorphology, 94, p. 401-418.

[12] **Patriche C.V., Pîrnau R.G., Grozavu A., Roşca B.** (2016). *A comparative analysis of binary logistic regression and analytical hierarchy process for landslide susceptibility assessment in the Dobrovat River Basin, Romania.* Pedosphere, 26(3), p. 335-350.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

MODELAREA SPAŢIALĂ A ÎNSUŞIRILOR PRINCIPALE ALE SOLULUI

Cristian Valeriu PATRICHE[(1)]; Bogdan ROŞCA[(1)]; Radu Gabriel PÎRNĂU[(1)]; Ionuţ VASILINIUC[(2)]

[(1)]Academia Română, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, nr. 8, 700505, Iaşi, România, e-mail: *pvcristi@yahoo.com*
[(2)]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, nr. 20A, 700505, Iaşi, România

I. Introducere
II. Materiale şi metode
III. Rezultate şi discuţii
IV. Concluzii
Bibliografie

SPATIAL MODELLING OF SOIL MAIN PROPERTIES

Presently, there is a wide variety of quantitative methods, which can be successfully used for spatial modelling and prediction of soil quantitative and qualitative properties. Among them kriging and regression are probably the most popular. Our research is focused on testing various methods, including kriging, global and local regression, regression-kriging, analysis of covariance, logistic regression and fuzzy techniques for deriving spatial models of soil quantitative and qualitative parameters.

The study areas are situated in the Moldavian Plateau, one within the Moldavian Plain between Iaşi and Târgu Frumos, where the data from 618 soil profiles was analysed, the other one within the Central Moldavian Plateau (Dobrovăţ basin), where 180 soil profiles were available. Various predictors were tested, including altitude, slope, topographic wetness index, slope height, terrain curvatures, main soil types, land use classes. Spatial and statistical models were computed for soil quantitative properties such as soil reaction, humus content, depth on calcium carbonates, base saturation, as well as for qualitative variables (main soil types).

The results showed that among the statistical methods, the regression – kriging approach is better suited for digital soil mapping and the local regression is superior to global regression. Also, it is shown that the inclusion of qualitative variables, such as soil types, land use classes, improves significantly the statistical spatial models. Among the various tested predictors, the most relevant ones are altitude, slope, topographic wetness index, precipitations and soil types. Also, methods such as logistic regression and fuzzy techniques proved potentially useful for spatial prediction of soil types and for initial mapping of soil spatial units.

Key words: *digital soil mapping, statistical methods.*

Scanned with OKEN Scanner

I. INTRODUCERE

Spre deosebire de metodele şi mijloacele de cercetare folosite în pedologia clasică, utilizarea metodelor geostatistice prezintă avantajul de a ţine cont de continuitatea spaţială a învelişului de sol şi a însuşirilor sale, permiţând estimarea erorilor şi extrapolarea rezultatelor în areale limitrofe lipsite de măsurători. În plus, abordarea geostatistică în mediu SIG permite efectuarea rapidă a unor analize complexe, asigurând precizia şi obiectivitatea procesării informaţiei.

Metodele geostatistice sunt frecvent folosite pe plan internaţional, cu scopul principal de a asista agricultura de precizie. În cadrul acestora, putem deosebi două categorii principale, respectiv regresia şi krigingul, ambele cu numeroase variante de aplicare. Primele aplicaţii importante ale krigingului ordinar au fost propuse în anii '80 [*T.M. Burgess şi R. Webster, 1980*], fiind derulate preponderent la nivel de fermă. Ulterior, metodele au fost aplicate pentru zone mai mari, până la scară regională [*T. Hengl et al., 2007*]. Numeroase studii [*I.O.A. Odeh et al., 1995; I.O.A. Odeh şi A.B. McBratney, 2000; T. Hengl, 2004; 2007; A.E. Hartemink et al., 2008*] au demonstrat superioritatea krigingului rezidual (regresie-kriging) faţă de alte metode de spaţializare, precum krigingul ordinar, universal, regresia multiplă liniară şi cokriging. Detalii privind teoria şi practica acestor metode pot fi găsite în multe lucrări ştiinţifice care abordează problematica utilizării metodelor geostatistice în domeniul geoştiinţelor [*R.J. Johnston, 1978; E.H. Isaaks şi R.M. Strivastava, 1989; P. Goovaerts, 1997; P.A. Burrough şi R.A. McDonnell, 1998; T. Hengl, 2007*]. O metodă relativ recentă de spaţializare este regresia locală ponderată (*Geographically Weighted Regression – GWR*), implementată în programul ArcGIS 9.3, a cărei metodologie este descrisă de promotorii acesteia [*S. Fotheringham et al., 2002*]. Avantajul major al teledetecţiei îl constituie posibilitatea identificării rapide a unor caracteristici particulare ale învelişului de sol (zone cu exces de umiditate, săruri etc.), fără a fi necesară o deplasare în teren, fiind astfel o unealtă de un real folos pedologului.

II. MATERIALE ŞI METODE

Metodele geostatistice au fost aplicate în două zone din Podişul Moldovei, respectiv în Câmpia Moldovei dintre Iaşi şi Târgu Frumos şi în Podişul Central Moldovenesc (bazinul hidrografic Dobrovăţ), în aceste areale fiind disponibile baze de date consistente privind solul şi factorii pedogenetici.

Aplicaţia din Câmpia Moldovei s-a bazat pe datele analitice de la 618 profile de sol, rezultatele fiind publicate de *I. Vasiliniuc et al.* (2013). Au fost testate mai multe metode geostatistice (kriging ordinar, co-kriging, regresia globală şi locală – GWR, regresie-kriging) pentru modelarea spaţială predictivă a reacţiei solului şi conţinutului în humus pentru 3 decupaje de

Scanned with OKEN Scanner

mărimi diferite, pentru a evidenţia influenţa scării de studiu asupra rezultatelor [*figura 1*]. Pentru testarea rezultatelor s-a procedat la validarea încrucişată şi validarea cu eşantion aleator independent. Eroarea medie pătratică (RMSE) a fost folosită ca indice de selecţie a metodei optime.

Au fost incluse în modelare 11 variabile potenţial explicative, respectiv altitudinea (MNT), indicele topografic de umiditate (WI), indicele de putere a scurgerii (stream power), altitudinea relativă, panta terenului, radiaţia globală, indicele de poziţie a mijlocului pantei (mid-slope position), factorul pantă-lungime a scurgerii (LS), curbura medie, în plan şi profil a terenului.

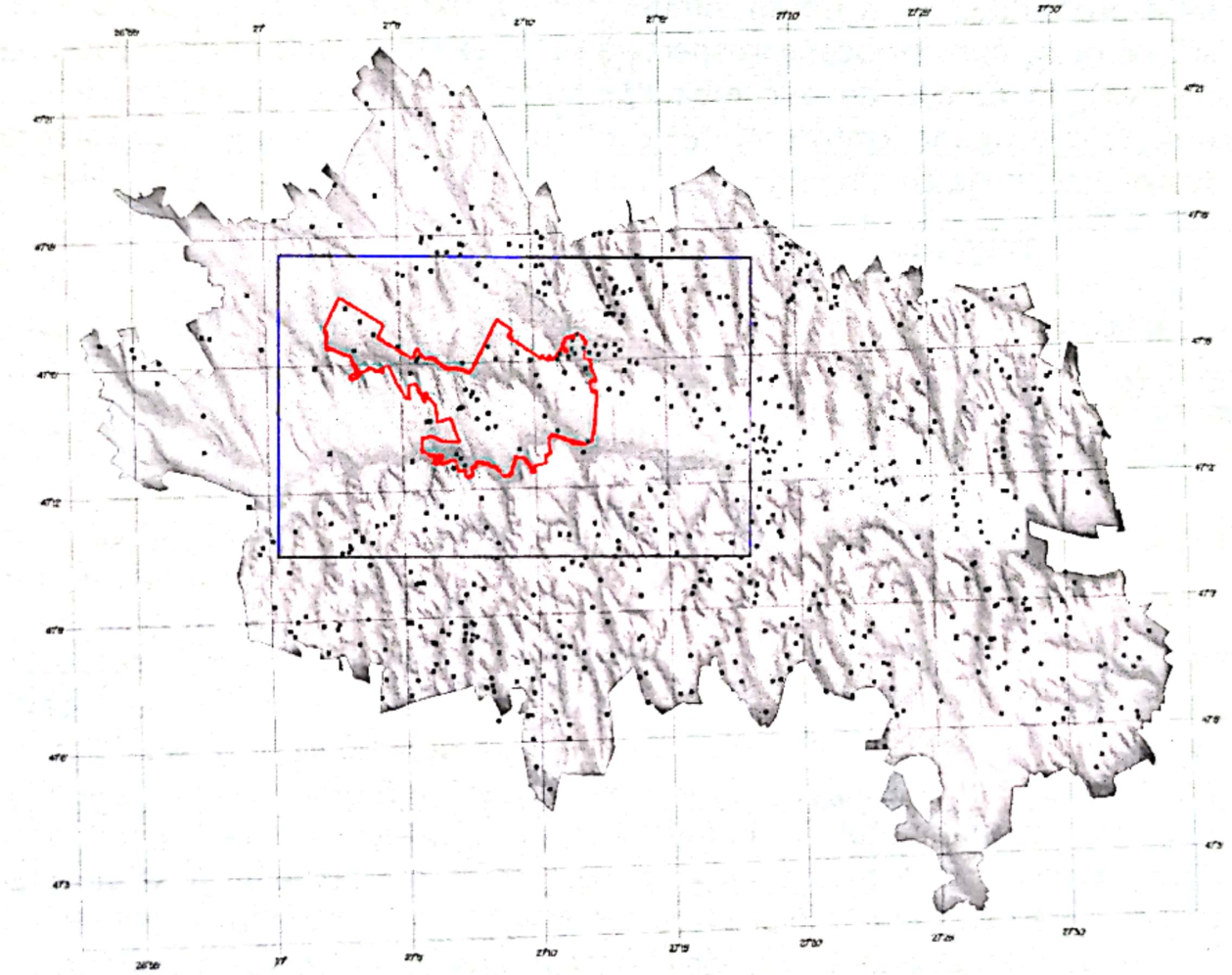


Figura 1. Distribuţia spaţială a profilelor de sol şi decupajele folosite pentru analiza spaţială.

Metoda *regresiei locale ponderate* [GWR, *S. Fotheringham et al., 2002*] este o metodă relativ recentă şi puţin testată pentru modelarea spaţială a variabilelor pedologice. Aceasta prezintă avantaje importante faţă de regresia globală, fiind capabilă să redea anomalii spaţiale în distribuţia parametrului analizat. Modul de operare a acestei metode este redat în figura 2, pentru spaţializarea pH-ului. GWR produce, pe lângă distribuţia spaţială a variabilei dependente, o serie de straturi raster care stochează în fiecare pixel valorile coeficienţilor care definesc ecuaţiile de regresie. Un model de regresie unic

Scanned with OKEN Scanner

este aplicat pentru fiecare pixel. Calitatea acestor modele variază semnificativ de la o locaţie la alta, ceea ce înseamnă că există locaţii în care pH-ul este în relaţie strânsă cu altitudinea, în timp ce în alte areale această relaţie spaţială se diminuează considerabil.

Alte abordări privind posibilităţile de cartografiere digitală a solului la nivel taxonomic presupun utilizarea unor metode statistice, precum regresia logistică şi tehnicile fuzzy.

Regresia logistică [*A.A. Afifi şi V. Clark, 1998*] este un tip de regresie care estimează probabilitatea de apariţie (P) a unei variabile calitative (ex: apariţia orizontului Am a Cernoziomurilor etc.), exprimate binar (ex: 0 – nu există cernoziomuri în locaţia respectivă, 1 – există cernoziomuri în locaţia respectivă), în funcţie de o combinaţie liniară de variabile explicative (z). Valorile binare sunt transformate conform unei funcţii logistice pentru derivarea unei plaje continue de probabilităţi de la 0 la 1:

$$P = \frac{1}{1+e^{-z}}; \; z = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + ... + b_n x_n$$

Aplicarea **tehnicilor fuzzy** s-a realizat prin intermediul programului SoLIM 5.0 [*A.X. Zhu et al., 2001*], urmărindu-se estimarea probabilităţilor de apariţie a tipurilor de soluri din bazinul Dobrovăţ, precum şi combinarea acestora într-o hartă aproximativă a distribuţiei tipurilor de soluri.

III. REZULTATE ŞI DISCUŢII

În aplicaţia din Câmpia Moldovei [*I. Vasiliniuc et al., 2013*], rezultatele arată că, dintre metodele de spaţializare testate, abordarea mixtă, respectiv regresie-kriging, produce cele mai bune rezultate, iar abordarea locală, folosind metoda regresiei locale ponderate, este superioară regresiei globale [*tabelul 1; 2*]. Reacţia solului [*figura 3*] s-a dovedit a fi mai predictibilă spaţial comparativ cu conţinutul în humus [*figura 4*]. Pentru ambii parametri, mărimea şi densitatea profilelor de sol determină ca zona mică să fie mai puţin adecvată pentru interpolare [*tabelul 2; 3*].

Aplicaţia din bazinul Dobrovăţ [*C.V. Patriche et al., 2013*] a urmărit, de asemenea, compararea rezultatelor mai multor metode statistice (regresia multiplă liniară, analiza de covarianţă, regresia locală ponderată, regresie-kriging şi kriging ordinar) pentru derivarea de modele spaţiale pentru parametri de sol. Analiza statistică s-a bazat pe datele de la 180 de profile de sol din partea estică a bazinului. Două eşantioane independente a câte 50 de profile au fost utilizate pentru validarea rezultatelor în interiorul (zona de interpolare) şi exteriorul (zona de extrapolare) ariei de distribuţie a eşantionului de lucru.

Ca variabile explicative, au fost folosite coordonatele X şi Y ale profilelor de sol, parametrii geomorfometrici (altitudinea, panta, expoziţia, indicele

Scanned with OKEN Scanner

topografic de umiditate, curbura terenului), parametrii climatici (temperaturile şi precipitaţiile medii anuale, radiaţia globală), indicele diferenţei normalizate de vegetaţie, derivat de pe imagini satelitare landsat, principalele tipuri de sol, utilizarea terenului şi litologia de suprafaţă [*figura 5*].

Tabelul 1. Comparaţie între modelele de regresie globală şi locală (GWR) obţinute pentru pH.

Arealul	Parametrii regresiei	Regresia globală	GWR
Arealul mare	R^2 / R^2 ajustat	0,302 / 0,298	0,390 / 0,349
	RMSE* – eşantion lucru	0,705	0,658
	RMSE – eşantion validare	0,718	0,675
	Predictori	MNT WI PANTA	MNT PANTA
Arealul mediu	R^2 / R^2 ajustat	0,245 / 0,223	0,378 / 0,303
	RMSE* – eşantion lucru	0,641	0,579
	RMSE – eşantion validare	0,612	0,569
	Predictori	MNT WI PANTA LS	MNT
Arealul mic	R^2 / R^2 ajustat	0,291 / 0,267	0,417 / 0,261
	RMSE* – eşantion lucru	0,680	0,606
	RMSE – eşantion validare	0,654	0,634
	Predictori	MNT	MNT

*Eroarea medie pătratică calculată pentru reziduurile modelului, validarea încrucişată nefiind implementată în modulul GWR.

Variabilele dependente au fost în număr de 9, din care doar pentru 3 (adâncimea de apariţie a carbonaţilor, reacţia solului, saturaţia în baze) abordarea geostatistică s-a dovedit a fi utilă [*figura 6*].

Tabelul 2. Valorile erorii medii pătratice (RMSE) calculate prin procedura de validare încrucişată pentru modelele spaţiale ale pH-ului.

Metoda	Arealul mare		Arealul mediu		Arealul mic	
	Eşantion de lucru	*Eşantion de validare*	*Eşantion de lucru*	*Eşantion de validare*	*Eşantion de lucru*	*Eşantion de validare*
Kriging ordinar	0,757	0,700	0,692	0,631	0,799	0,705
Co-kriging MNT	0,738	0,697	0,671	0,621	0,791	**0,704**
Regresie globală - kriging	0,674	0,691	0,647	**0,547**	**0,724**	0,710
GWR - kriging	**0,661**	**0,683**	**0,608**	**0,547**	0,747	0,781

Valorile cu bold sunt cele mai mici valori RMSE pentru fiecare areal.

Analiza covarianţei s-a dovedit a fi superioară regresiei liniare multiple, ceea ce indică faptul că integrarea variabilelor calitative îmbunătăţeşte

Scanned with OKEN Scanner

semnificativ modelele spaţiale [*tabelul 4*]. Pentru scopul interpolării, regresia locală ponderată şi krigingul ordinar au dat rezultate bune pentru toţi cei 3 parametri de sol menţionaţi. Cel mai relevant predictor cantitativ s-a dovedit a fi precipitaţiile medii anuale, în timp ce cel mai relevant predictor calitativ s-a dovedit a fi tipul de sol.

Tabelul 3. Valorile erorii medii pătratice (RMSE) calculate prin procedura de validare încrucişată pentru modelele spaţiale ale conţinutului în humus.

Metoda	Arealul mare		Arealul mediu		Arealul mic	
	Eşantion de lucru	*Eşantion de validare*	*Eşantion de lucru*	*Eşantion de validare*	*Eşantion de lucru*	*Eşantion de validare*
Kriging ordinar	1,254	**1,403**	**1,357**	**1,257**	**1,400**	**1,370**
Co-kriging MNT	-	-	1,376	1,296	1,700	1,682
Regresie globală - kriging	-	-	-	-	-	-
GWR - kriging	**1,184**	1,448	-	-	-	-

Valorile cu bold sunt cele mai mici valori RMSE pentru fiecare areal.

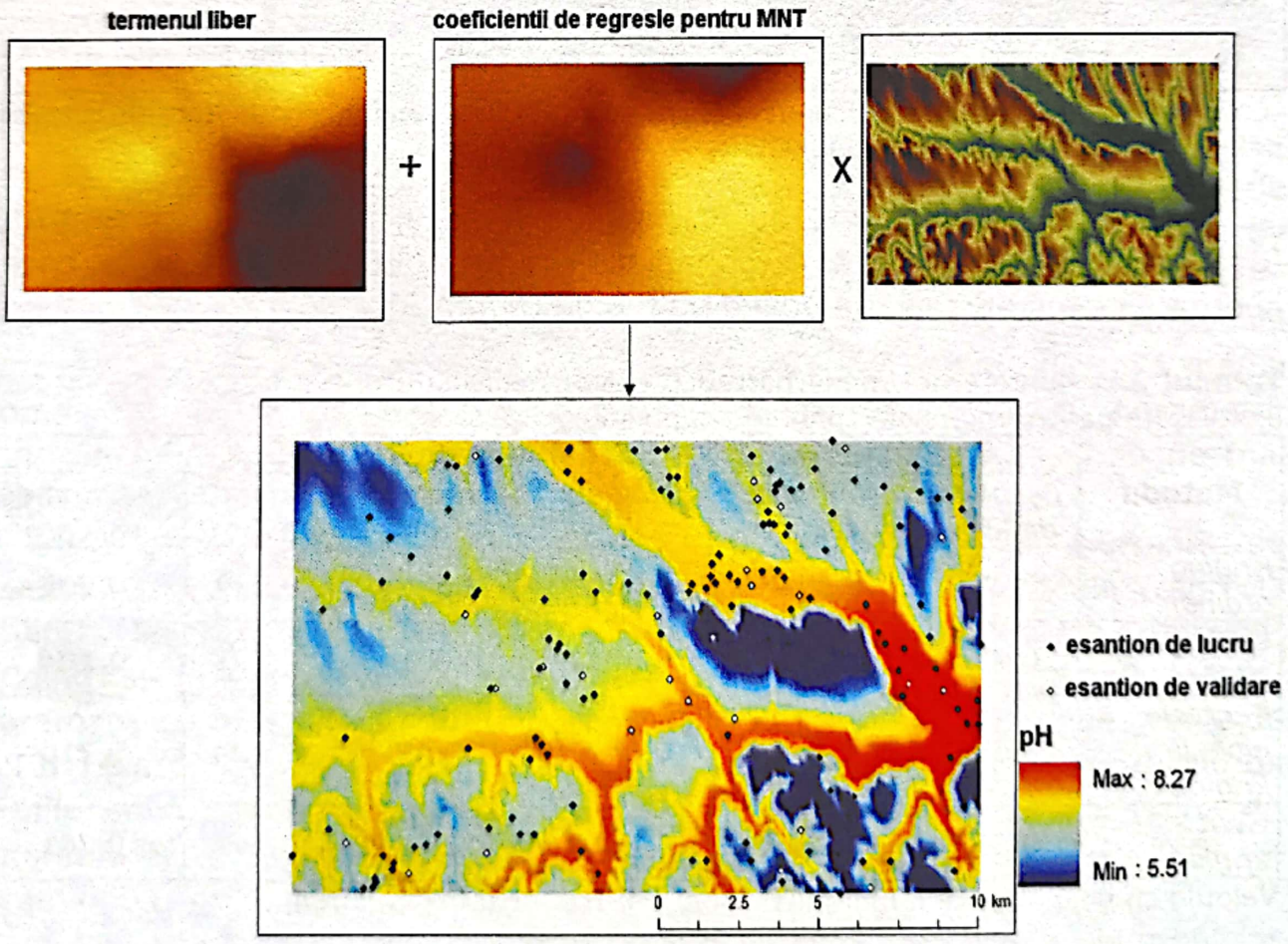


Figura 2. Aplicarea regresiei locale ponderate (GWR) pentru modelarea distribuţiei spaţiale a pH-ului în zona medie, folosind altitudinea ca predictor.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 4. Parametri de calitate ai celor mai bune modele statistice obţinute pentru adâncimea de apariţie a carbonaţilor, pH şi gradul de saturaţie în baze pentru eşantionul de lucru (L) şi eşantioanele de validare pentru interpolare (I), respectiv pentru extrapolare (E).

Parametrul de sol	Modelul statistic: predictorii*	R^2 / R^2 ajustat		RMSE	
Adâncimea de apariţie a carbonaţilor	ANCOVA: PP, sol (CZ, PH, LV)	L I E	0,673 / 0,663 0,522 / 0,466 0,351 / 0,277	T I E	32,625 39,224 48,329
pH	ANCOVA: PP, utilizarea terenului (vii-livezi, păduri), sol (FL, CZ, RS, GY)	L I E	0,632 / 0,615 0,637 / 0,566 0,560 / 0,468	T I E	0,541 0,583 0,666
	GWR: MNT, panta	L I	0,678 / 0,575 0,628 / 0,612	T I	0,506 0,556
Gradul de saturaţie în baze	ANCOVA: sin(expoziţie), MNT, PP, sol (FL, CZ, RS, GY)	L I E	0,585 / 0,562 0,528 / 0,449 0,537 / 0,176	T I E	8,235 9,645 9,625
	OK	L I	0,667 / 0,664 0,562 / 0,553	T I	7,424 8,673

*PP – precipitaţii medii anuale, FL – Fluvisoluri, CZ – Cernoziomuri, PH – Faeoziomuri, RS – Regosoluri, GY – Gleiosoluri (denumirile solurilor sunt conform *World Reference Base, FAO, 2006*).

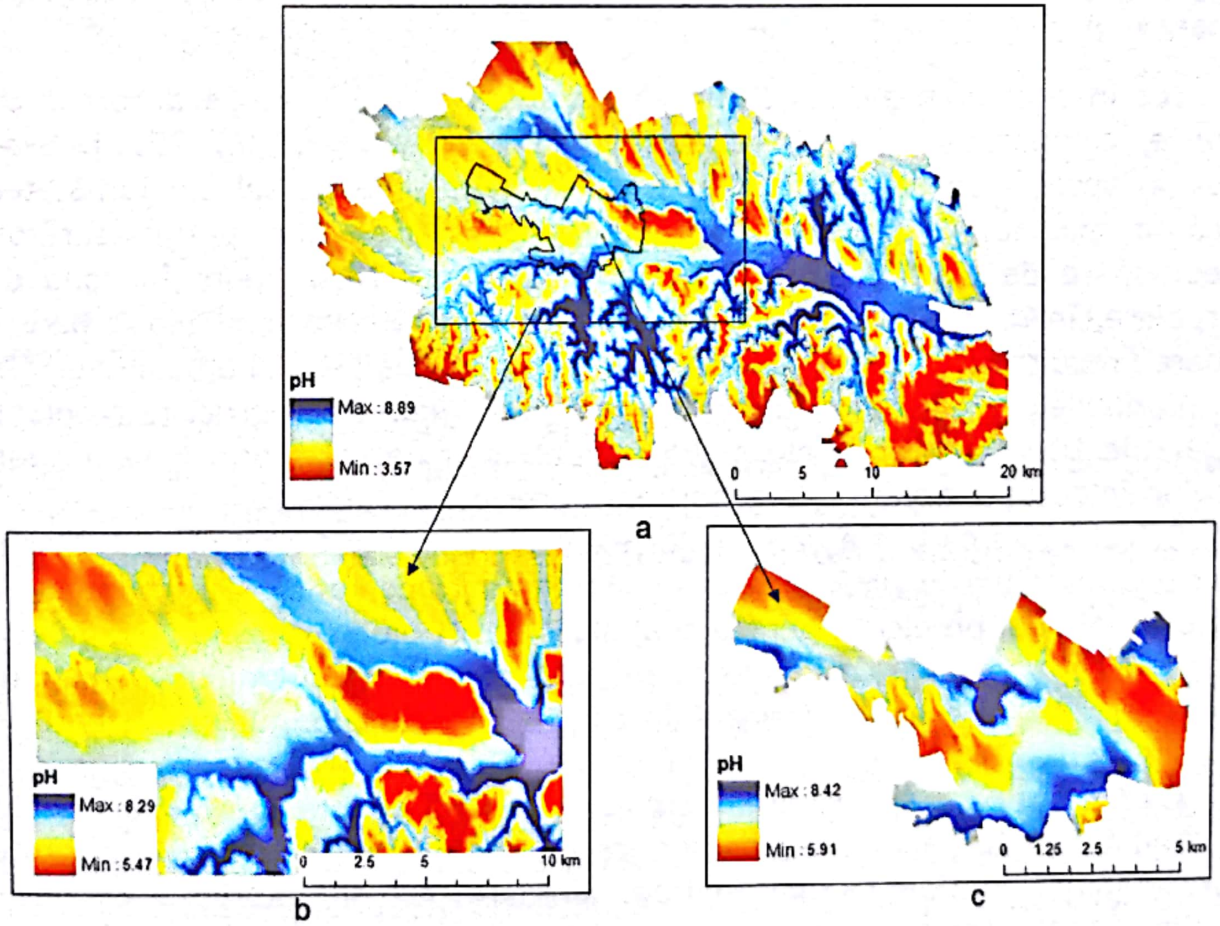


Figura 3. Cele mai bune modele spaţiale pentru pH obţinute pentru cele 3 areale studiate: **a**: GWR (MNT, WI, PANTA) – kriging; **b**: GWR (MNT) – kriging; **c**: regresie globală (MNT) – kriging.

Scanned with OKEN Scanner

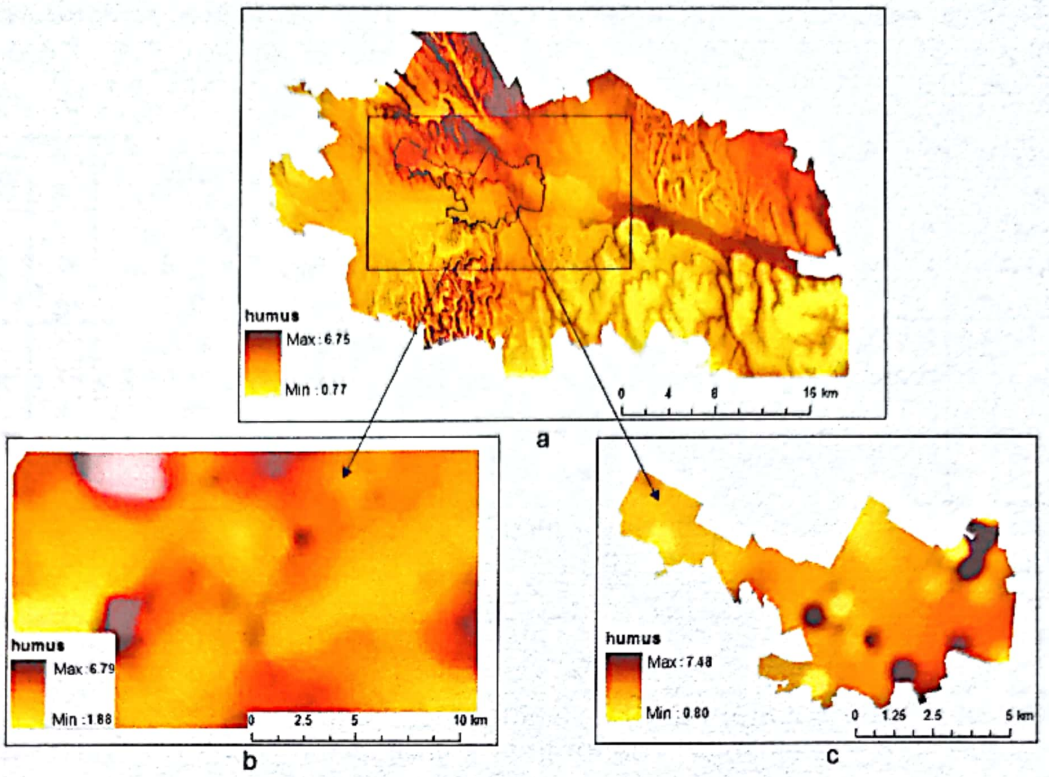


Figura 4. Cele mai bune modele spaţiale pentru conţinutul în humus obţinute pentru cele 3 areale studiate: (**a**) GWR (MNT, PANTA) – kriging; (**b**) ordinary kriging; (**c**) ordinary kriging.

Tot în arealul bazinului Dobrovăţ, a fost testată metoda *arborilor de regresie*, comparativ cu regresia clasică [*C.V. Patriche et al., 2011*]. S-au folosit în acest scop datele de pH de la 235 de profile de sol din jumătatea estică a bazinului. Un eşantion independent de 237 de măsurători expediţionare de pH a fost folosit pentru validarea rezultatelor în zona de interpolare, în timp ce un alt eşantion de 50 de profile a fost folosit pentru validarea rezultatelor în aria de extrapolare (jumătatea vestică a bazinului).

Variabilele predictoare au inclus parametri geomorfometrici la rezoluţie spaţială de 10 m, coordonatele X şi Y ale profilelor de sol şi principalele tipuri de soluri în cazul abordării prin arbori de regresie.

Selecţia pas cu pas a variabilelor explicative relevă faptul că altitudinea, indicele topografic de umiditate, rugozitatea (surface ratio) şi coordonata Y sunt cei mai buni predictori pentru spaţializarea pH-ului. Graficele de corelaţie dintre valorile reale şi cele estimate, la nivelul eşantionului de lucru, sugerează o calitate net superioară în cazul modelului obţinut prin arbori de regresie [*figura 7*].

Cu toate acestea, validarea la nivelul celor 2 eşantioane independente relevă instabilitatea acestui modelul şi recomandă, în consecinţă, modelul de regresie liniară multiplă ca fiind mai de încredere. Totuşi, datorită avantajelor sale importante (non-linearitate, metodă neparametrică, integrarea facilă a informaţiei calitative), abordarea prin arbori de regresie merită să fie în continuare investigată.

Scanned with OKEN Scanner

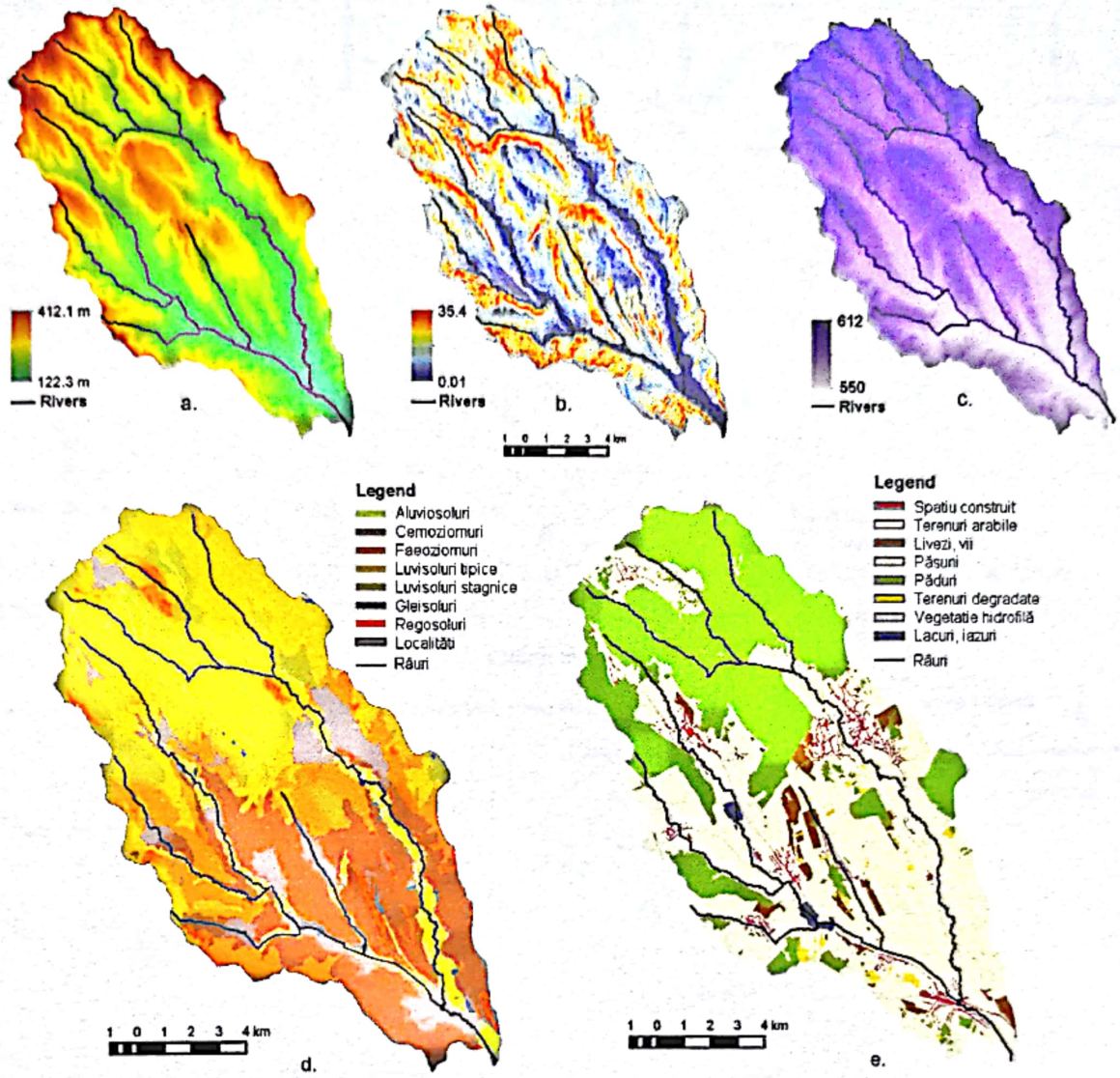


Figura 5. Variabile explicative selectate: **a** – MNT (m); **b** – panta (grade); **c** – precipitaţiile medii anuale (mm/an); **d** – tipurile de sol; **e** – utilizarea terenului.

Regresia logistică a fost aplicată pentru arealul bazinului Dobrovăţ (Podişul Central Moldovenesc) în scopul estimării probabilităţii de apariţie a principalelor tipuri de soluri, folosind ca variabile explicative altitudinea terenului, panta, indicele topografic al umidităţii, temperaturile şi precipitaţiile medii anuale [*C.V. Patriche et al., 2012*]. Distribuţiile spaţiale de probabilităţi sunt redate în figura 8.

Analizând acurateţea pe ansamblu a modelelor (procentajul profilelor de sol corect clasificate) şi aria de sub curba ROC, rezultă că distribuţiile spaţiale ale Aluviosolurilor şi Cernoziomurilor au fost cel mai bine prezise de modelele de regresie logistică, urmate de Preluvosoluri şi Luvosoluri. Un model mai slab a fost identificat pentru Erodosoluri şi Regosoluri. Apariţia Faeoziomurilor este, în schimb, cea mai puţin predictibilă, în raport cu predictorii şi metoda utilizată. Integrarea probabilităţilor tipurilor de sol într-o hartă finală arată că, pe ansamblu, pentru 56,5 % din suprafaţa bazinului, regresia logistică a prezis acelaşi tip de sol ca şi harta de soluri reală [*figura 9*].

Scanned with OKEN Scanner

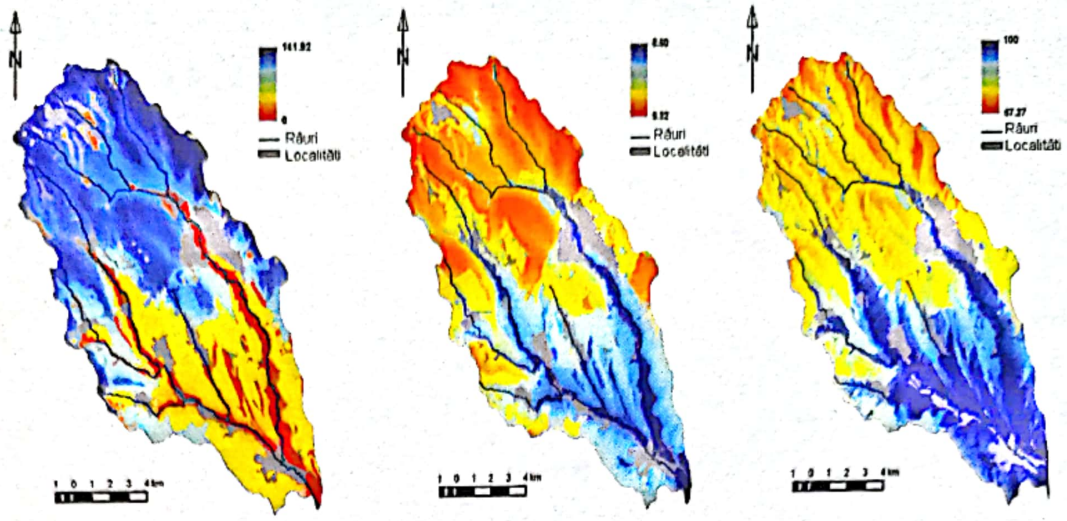


Figura 6. Modelele ANCOVA obţinute pentru adâncimea de apariţie a carbonaţilor (**a**), pH (**b**) şi gradul de saturaţie în baze (**c**).

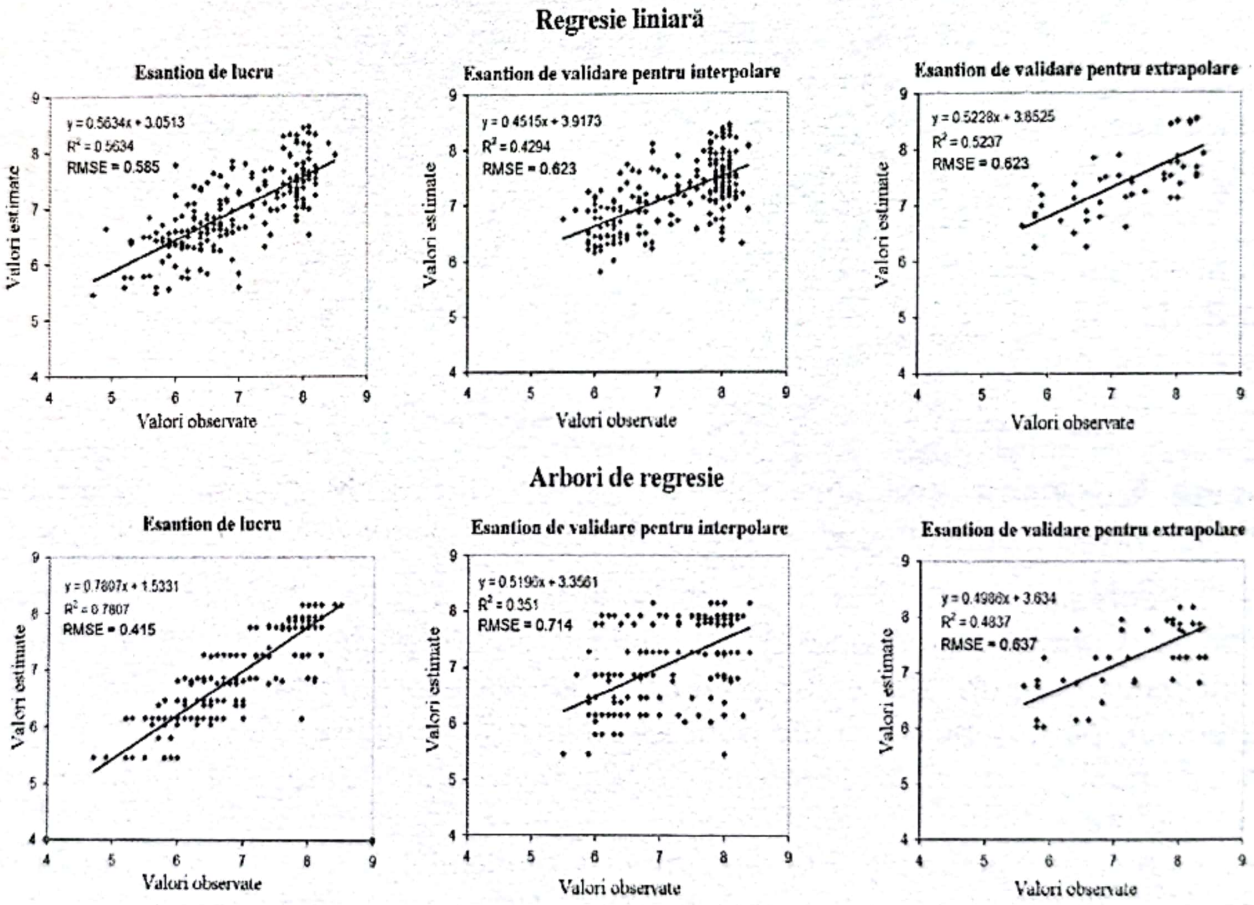


Figura 7. Validarea modelelor de pH obţinute prin regresie liniară şi arbori de regresie.

În plus, programul permite specificarea de către utilizator a condiţiilor locale de apariţie a unui tip de sol, care vor contribui la derivarea probabilităţii locale de apariţie a acestuia. Mai mult, pot fi specificate şi condiţii locale care exclud prezenţa tipului de sol în cauză, zone care vor fi asociate cu probabilitate zero sau aproape zero.

Scanned with OKEN Scanner

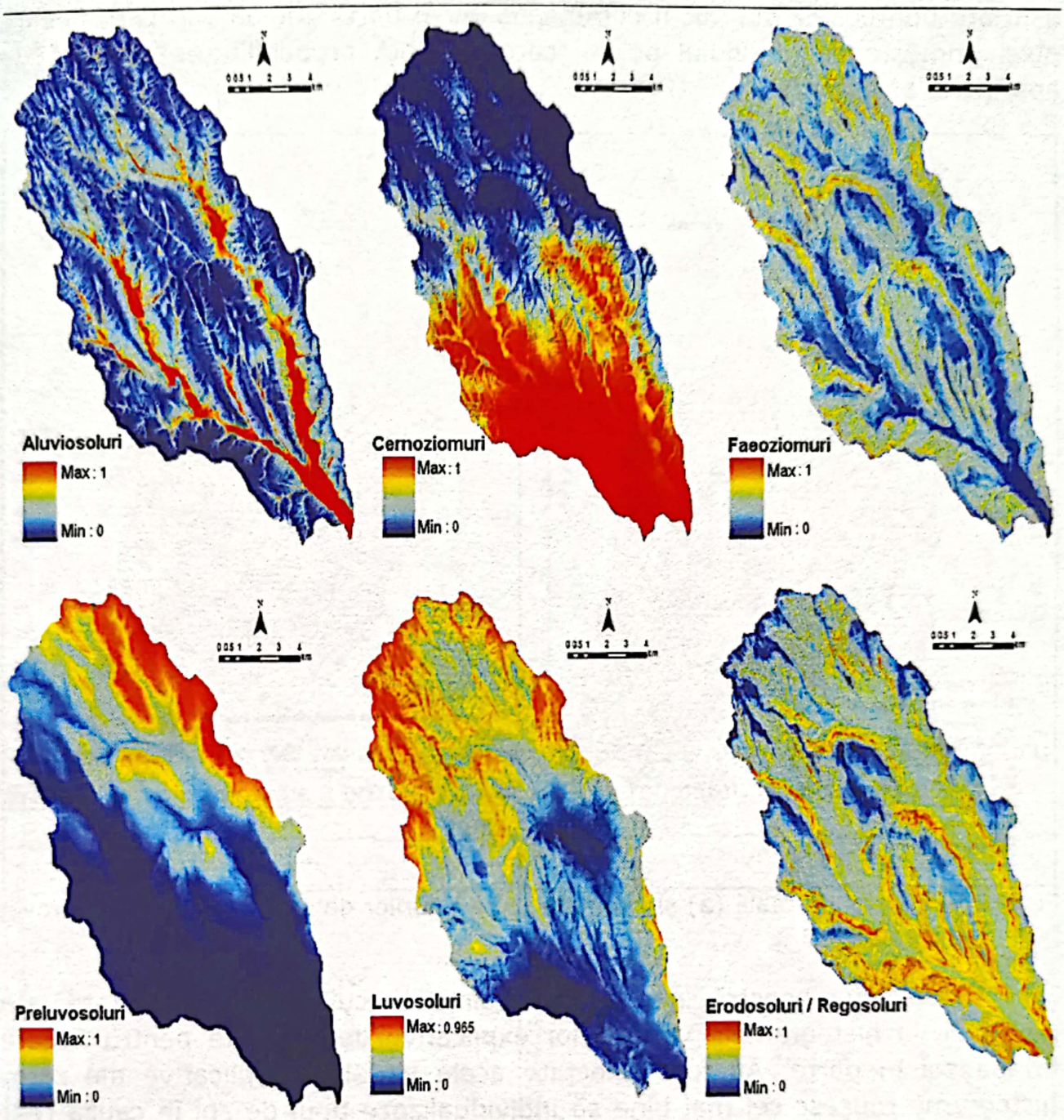


Figura 8. Distribuţiile spaţiale ale probabilităţilor de apariţie asociate tipurilor principale de sol, derivate prin regresie logistică.

Aplicarea *tehnicilor fuzzy* presupune stabilirea funcţiilor de optimalitate (membership functions) pentru prezenţa tipurilor de soluri, pe baza acestora derivându-se probabilităţile globale de apariţie a tipurilor de sol, aceste funcţii putând fi extrapolate în aria limitrofă [*A.X. Zhu et al., 2010*].

Prin intermediul tehnicilor fuzzy, programul combină probabilităţile globale şi locale într-o distribuţie spaţială continuă de probabilitate, fiecare punct din spaţiu fiind descris în termenii probabilităţii de apartenenţă la un tip de sol sau altul (ex: există 70 % şanse ca în punctul respectiv să fie Cernoziom, dar şi 60 % şanse să fie Faeoziom). În final, probabilităţile

Scanned with OKEN Scanner

asociate tipurilor de sol pot fi combinate într-o hartă „rigidă", în care fiecare pixel primeşte codul tipului de sol care prezintă probabilitatea maximă de apariţie în acel punct.

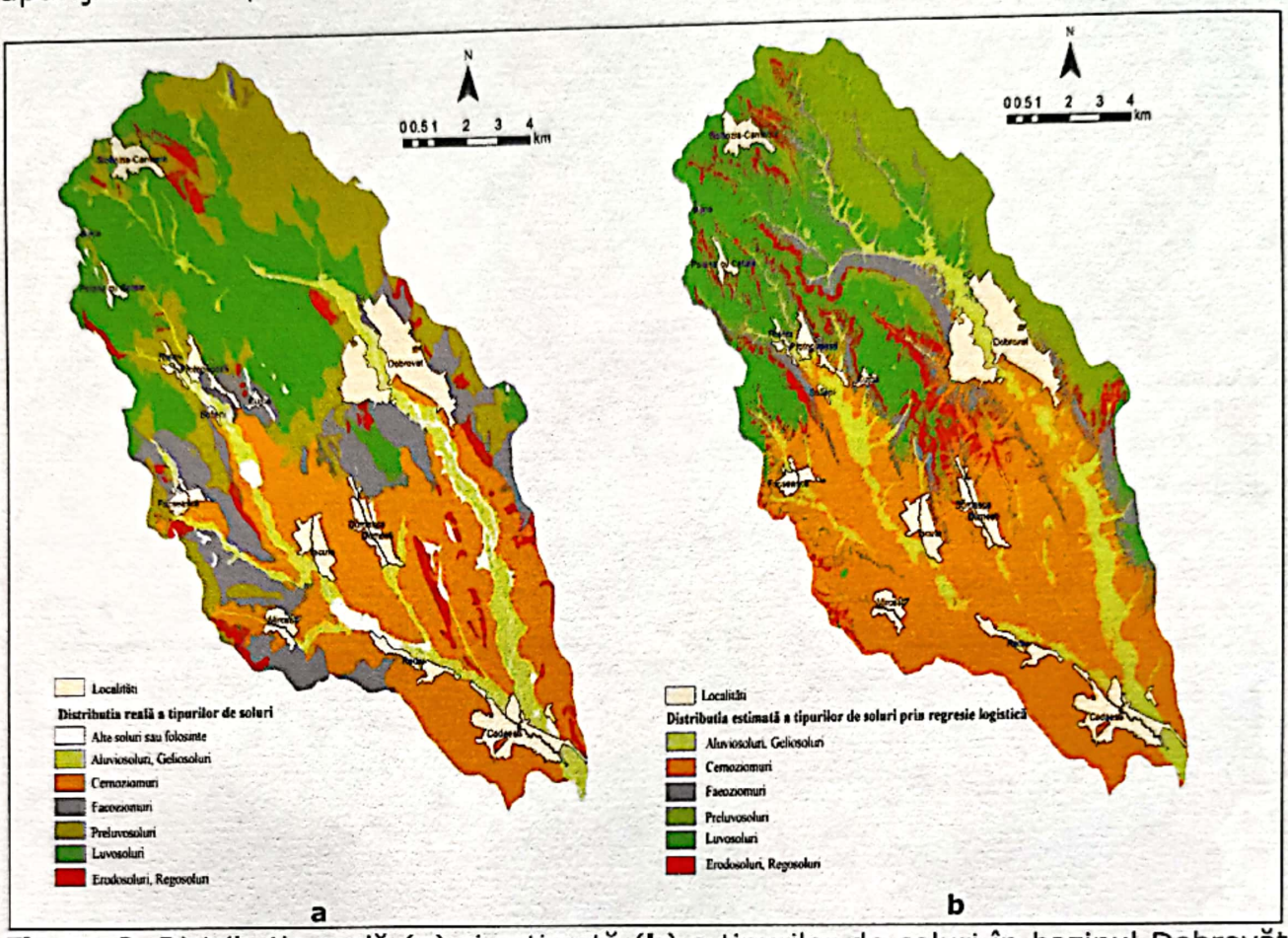


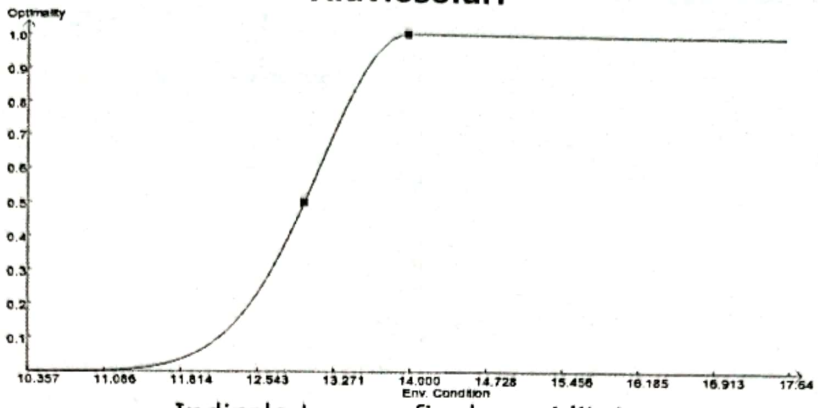
Figura 9. Distribuţia reală (**a**) şi estimată (**b**) a tipurilor de soluri în bazinul Dobrovăţ prin regresie logistică.

În aplicaţia noastră, pentru construirea funcţiilor de optimalitate, s-a pornit de la histogramele variabilelor explicative determinate pentru fiecare tip de sol în parte. Au fost selectate acele variabile explicative ale căror histograme reuşesc cel mai bine să individualizeze tipul de sol în cauză (ex: indicele umidităţii pentru Aluviosoluri, panta pentru Erodosoluri etc.).

De pe histograme, au fost identificate valorile cu semnificaţie de prag pentru distribuţia solurilor (ex: Luvosolurile apar dominant peste 300 m altitudine şi dispar mai jos de 250 m altitudine), acestea fiind utilizate pentru construcţia funcţiilor de optimalitate [*figura 10*]. De asemenea, pentru discriminarea Cernoziomurilor şi separarea Faeoziomurilor de Preluvosoluri, s-au utilizat şi modelele spaţiale ale probabilităţii de apariţie a orizontului Am şi Preluvosolurilor, obţinute prin regresie logistică. Modelele spaţiale de probabilitate pentru apariţia principalelor tipuri de soluri sunt redate în figura 11. În figura 12 se prezintă distribuţia spaţială estimată a tipurilor de sol din Bazinul Dobrovăţ, obţinută prin integrarea distribuţiilor de probabilitate, comparativ cu distribuţia reală.

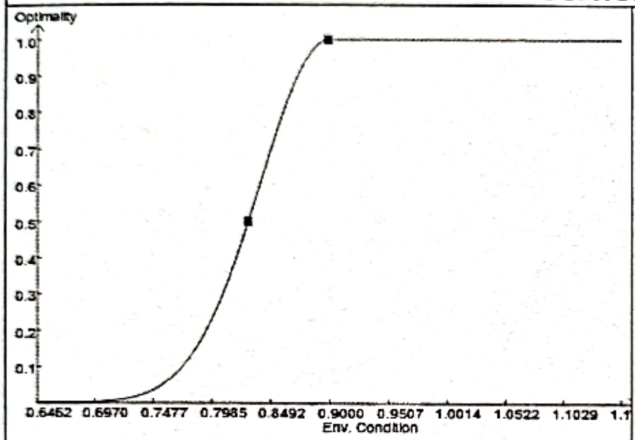
Scanned with OKEN Scanner

Aluviosoluri

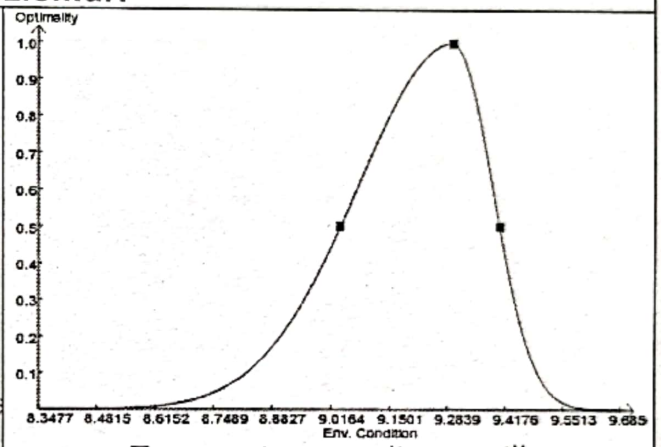


Indicele topografic de umiditate

Cernoziomuri

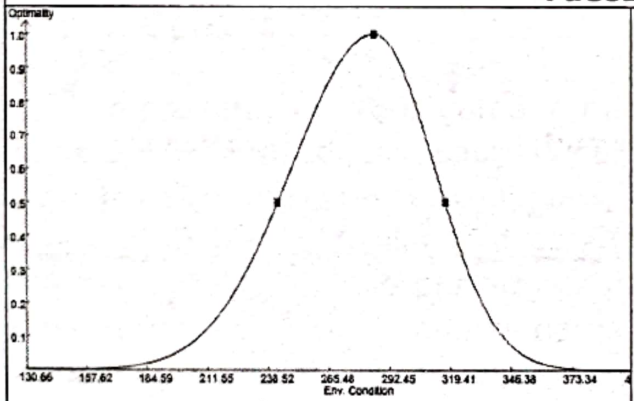


Probabilitatea de apariţie a orizontului Am

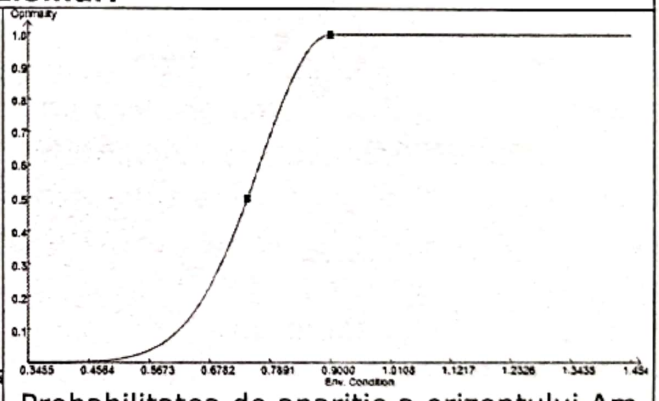


Temperatura medie anuală

Faeoziomuri

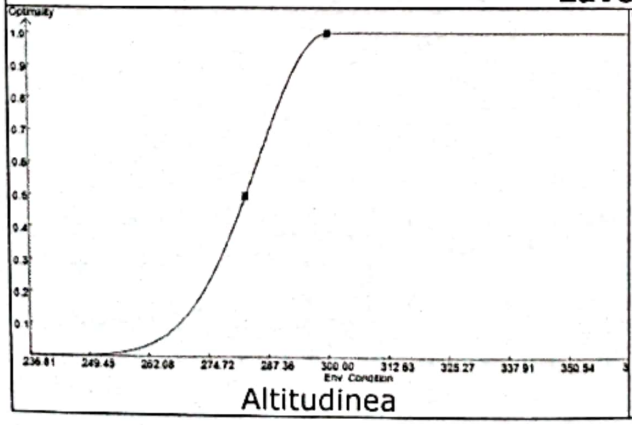


Altitudinea

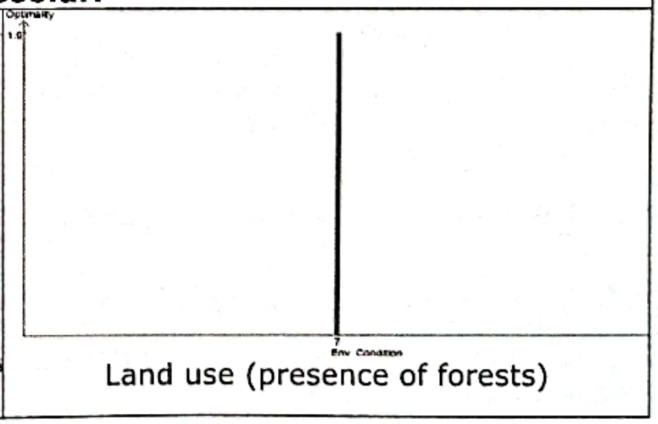


Probabilitatea de apariţie a orizontului Am

Luvosoluri



Altitudinea



Land use (presence of forests)

Scanned with OKEN Scanner

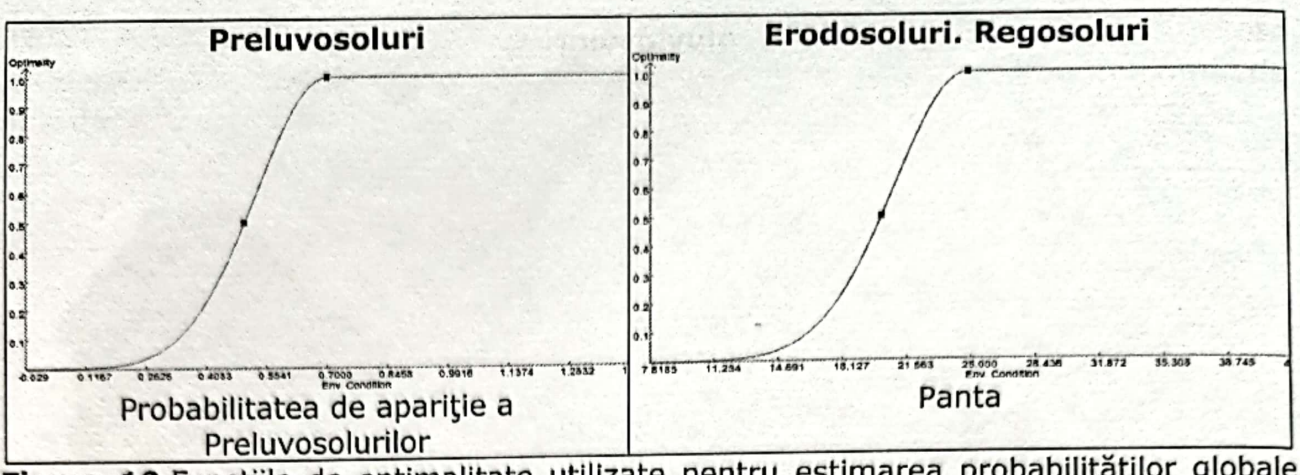


Figura 10. Funcţiile de optimalitate utilizate pentru estimarea probabilităţilor globale de apariţie a tipurilor de sol.

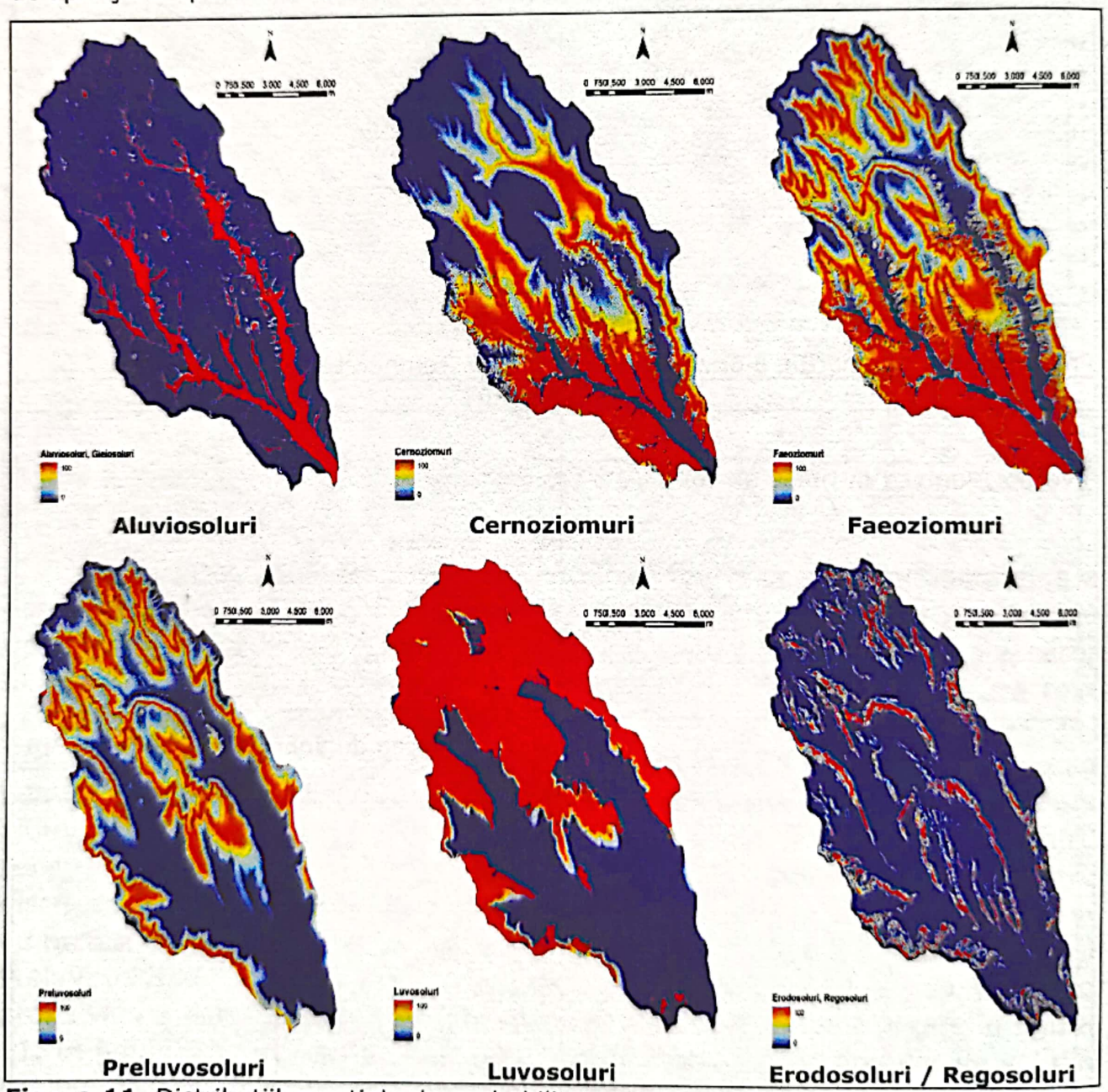


Figura 11. Distribuţiile spaţiale de probabilitate pentru tipurile de sol derivate pe baza funcţiilor de optimalitate.

Scanned with OKEN Scanner

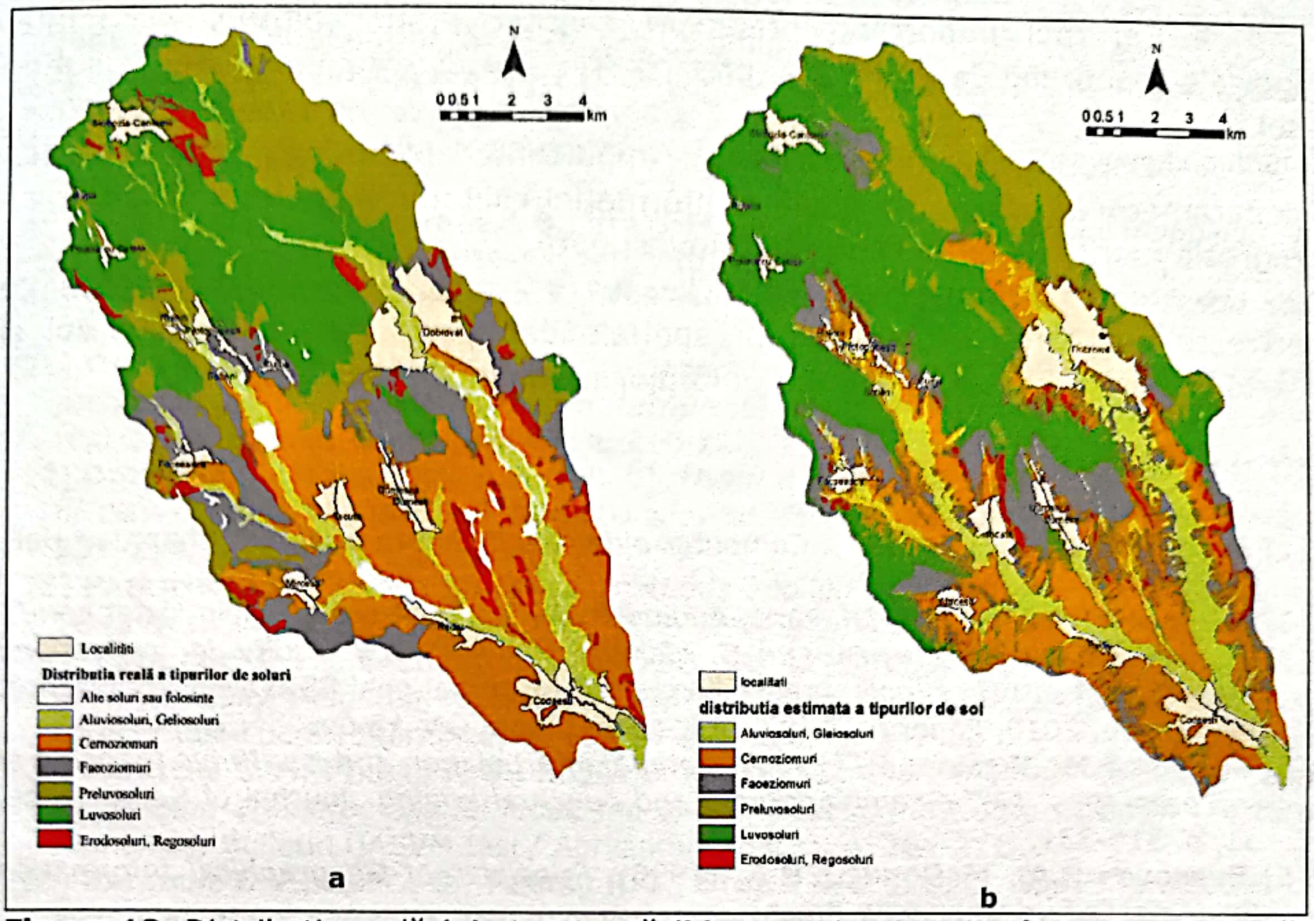


Figura 12. Distribuţia reală (**a**) şi estimată (**b**) a tipurilor de soluri în bazinul Dobrovăţ prin tehnici fuzzy.

IV. CONCLUZII

În prezent, există o gamă variată de metode care pot fi utilizate pentru modelarea şi predicţia spaţială a variabilelor pedologice, atât a celor cantitative (kriging, regresie globală, regresie locală, regresie-kriging, analiza covarianţei), cât şi a celor calitative (regresia logistică, tehnicile fuzzy). Pe de altă parte, tehnicile GIS permit derivarea cu acurateţe a variabilelor potenţial explicative, precum şi integrarea acestora conform modelelor statistice în scopul cartografierii digitale a parametrilor solului.

Aplicaţiile derulate pe două regiuni ale Podişului Moldovei, respectiv Câmpia Moldovei între Iaşi şi Târgu Frumos şi bazinul Dobrovăţ din Podişul Central Moldovenesc, au arătat că:

- Metoda mixtă, regresie-kriging, produce rezultate mai bune decât alte metode testate, iar abordarea locală, folosind metoda regresiei locale ponderate, este superioară regresiei globale.
- Dintre parametrii de sol analizaţi, reacţia solului s-a dovedit a fi cea mai predictibilă spaţial.
- Analiza covarianţei s-a dovedit a fi superioară regresiei liniare multiple, indicând faptul că integrarea variabilelor calitative îmbunătăţeşte semnificativ modelele spaţiale.

Scanned with OKEN Scanner

- Cei mai importanţi predictori cantitativi sunt altitudinea, panta, indicele topografic de umiditate, precipitaţiile, iar dintre cei calitativi, tipul de sol.
- Datorită avantajelor sale importante (non-linearitate, metodă neparametrică, integrarea facilă a informaţiei calitative), metoda arborilor de regresie merită să fie în continuare investigată.
- Regresia logistică şi tehnicile fuzzy prezintă potenţial în ceea ce priveşte estimarea probabilităţilor spaţiale de apariţie a tipurilor de sol şi cartografierea digitală primară a unităţilor taxonomice de sol.

BIBLIOGRAFIE

[1] **Afifi A.A., Clark V.** (1998). *Computer aided multivariate analysis.* Chapman Hall, London.

[2] **Addinsoft**. *XLSTAT tutorial*. Paris, Addinsoft. Available at https://help.xlstat.com/.

[3] **Baltensweiler A., Zimmermann S.** (2010). *Modeling soil acidity in Switzerland using spatial statistics tools*. Proceedings of the International ESRI User Conference. July 12–16, 2010, Paper nr. 1493, ESRI, San Diego, CA, 13 pp.

[4] **Burgess T.M., Webster R.** (1980). *Optimal interpolation and isarithmic mapping of soil properties. I. The semivariogram and punctual kriging*. Journal of Soil Science, 31, p. 315-331.

[5] **Burrough P.A., McDonnell R.A.** (1998). *Principles of Geographical Information Systems*. Oxford University Press.

[6] **Cheng X.F., Shi X.Z., Yu D.S., Pan X.Z., Wang H.J., Sun W.X.** (2004). *Using GIS spatial distribution to predict soil organic carbon in subtropical China*. Pedosphere, 14 (4), p. 425–431.

[7] **Cimmery V.** (2010). *User guide for SAGA (version 2.0.5), vol. 2.* Available at https://sourceforge.net/projects/saga-gis/files/.

[8] **Environmental Systems Research Institute (ESRI)**. *ArcGIS Desktop 9.3 Help*. http://webhelp.esri.com/arcgisdesktop/9.3/.

[9] **FAO** (2006). *World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication*. World soil resources reports 103, FAO, Rome.

[10] **Florinsky I.V., Eilers R.G., Manning G.R., Fuller L.G.** (2002). *Prediction of soil properties by digital terrain modelling.* Environmental Modelling and Software, 17, p. 295–311.

[11] **Fotheringham S., Brunsdon C., Charlton M.** (2002). *Geographically weighted regression: The analysis of spatially varying relationships*. Wiley, Chichester, UK.

[12] **Goovaerts P.** (1997). *Geostatistics for natural resources evaluation*. Oxford University Press.

[13] **Hartemink A.E., McBratney A.B., Mendonça-Santos M.L.** (Eds.) (2008). *Digital Soil Mapping with Limited Data*, Springer Science+Business Media B.V.

[14] **Hengl T.** (2007). *A practical guide to geostatistical mapping of environmental variables* (JRC Scientific and Technical Reports EUR 22904 EN). Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities.

[15] **Hengl T., Heuvelink G.B.M., Stein A.** (2004). *A generic framework for spatial prediction of soil variables based on regression kriging*. Geoderma, 120, p. 75–93.

[16] **Hengl T., Reuter H.I., Rodriguez-Lado L.** (2007). *Digital soil mapping at work: Interpolation of soil parameters for the Danube River basin*. In: Status and prospect of soil information in southeastern Europe: Soil databases, projects, and

Scanned with OKEN Scanner

applications (EUR 22646 EN), ed. T. Hengl et al., p. 129–137. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities.

[17] **Isaaks E.H., Strivastava R.M.** (1989). *An Introduction to Applied Geostatistics.* Oxford University Press.

[18] **Johnston R.J.** (1978). *Multivariate Statistical Analysis in Geography.* Longman, New York.

[19] **Lagacherie P., McBratney A.B., Voltz M.** (Eds.) (2006). *Digital soil mapping: An introductory perspective.* Elsevier, Amsterdam.

[20] **McBratney A.B., Mendonça Santos M.L., Minasny B.** (2003). *On digital soil mapping.* Geoderma, 117, p. 3–52.

[21] **Odeh I.O.A., McBratney A.B., Chittleborough D.J.** (1995), *Further results on prediction of soil properties from terrain attributes: heterotopic cokriging and regression-kriging.* Geoderma, 67, p. 215-225.

[22] **Odeh I.O.A., McBratney A.B.** (2000). *Using AVHRR images for spatial prediction of clay content in the lower Namoi Valley of eastern Australia.* Geoderma 97, p. 237–254.

[23] **Patriche C.V.** (2009). *Statistical methods applied in climatology.* Iaşi, Romania, Terra Nostra Press.

[24] **Patriche C.V., Vasiliniuc I.** (2009). *Aspects regarding the usefulness of geographically weighted regression (GWR) for digital mapping of soil parameters.* USAMV Iaşi-Lucrări Stiintifice, 52 (1), p. 415–420.

[25] **Patriche C.V., Pîrnău R.G., Roşca B.** (2011). *Comparing Linear Regression and Regression Trees for Spatial Modelling of Soil Reaction in Dobrovăţ Basin (Eastern Romania).* Bulletin UASVM Iaşi / Agriculture, 68(1), p. 264-271.

[26] **Patriche C.V., Roşca B., Pîrnău R.G., Stoica D.L.** (2012). *Spatial prediction of soil qualitative variables using logistic regression and fuzzy techniques. Study region: Dobrovăţ basin (Central Moldavian Plateau).* Georeview, 21(1), p. 46-55.

[27] **Patriche C.V., Pîrnău R.G., Roşca B.** (2011). *Statistical Spatial Models for Soil Parameters: A Comparative Analysis of Several Methods Applied to Dobrovăţ Basin (Eastern Romania).* Communications in Soil Science and Plant Analysis, 44, p. 104-112.

[28] **Pîrnău R.G.** (2011). *Utilizarea terenului şi calitatea solurilor agricole din bazinul hidrografic Dobrovăţ* (teză de doctorat), Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Romania.

[29] **Vasiliniuc I., Patriche C.V., Pîrnău R., Roşca B.** (2013). *Statistical spatial models of soil parameters. An approach using different methods at different scales.* Environmental Engineering and Management Journal, 12 (3).

[30] **Xie X.L., Sun B., Zhou H.Z., Li A.B.** (2004). *Soil organic carbon storage in China.* Pedosphere, 14(4), p. 491–500.

[31] **Zhang C., Tang Y., Xu X., Kiely G.** (2011). *Towards spatial geochemical modelling: Use of geographically weighted regression for mapping soil organic carbon contents in Ireland.* Applied Geochemistry, 26 (7), p. 1239–1248.

[32] **Zhu A.X., Hudson B., Burt J., Lubich K., Simonson D.** (2001). *Soil mapping using GIS, expert knowledge, and fuzzy logic.* Soil Science Society of America Journal, 65, p. 1463-1472.

[33] **Ziadat F.M.** (2010). *Prediction of soil depth from digital terrain data by integrating statistical and visual approaches.* Pedosphere, 20(3), p. 361–367.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA a II-a

POPULAŢIA ROMÂNIEI ÎN CONTEXT EUROPEAN

CAPITOLUL III

DINAMICA STĂRII SOCIALE A POPULAŢIEI ÎN EUROPA POSTCOMUNISTĂ

MUNTELE IONEL

CAPITOLUL IV

DINAMICA RAPORTURILOR DINTRE POPULAŢIE ŞI MEDIU ÎN EUROPA POSCOMUNISTĂ

MUNTELE IONEL

CAPITOLUL III

DINAMICA STĂRII SOCIALE A POPULAŢIEI ÎN EUROPA POSTCOMUNISTĂ

Ionel MUNTELE[1,2]

[1]Academia Română, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, nr. 8, RO-700505, Iaşi, România; e-mail: *imuntele@yahoo.fr*
[2]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, nr. 20A, RO -700505, Iaşi

I. Introducere
II. Materiale şi metode
III. Rezultate şi discuţii
IV. Concluzii
Bibliografie

DYNAMICS OF POPULATION SOCIAL STATUS IN POSTCOMMUNIST EUROPE

Social status of the population is a component of quality of life and of the well being and has established itself in human geography in the context of deepening the awareness of contrasts at different scales of study. Without a sense comprehensively address issues of extremely complex social inequality, difficult surprised in statistics, analyzes were primarily reported of the employment problems, public spending on social needs and the manifestation of poverty risk. If the majority of analyzed indicators can talk about a steady improvement of the social status of population, there are trends to worsen parameters, in particular the degree to ensure adequate budgetary allocations pressing social needs. Responsibles for this are both economic factors, recently installed crisis and increasing social costs due to phenomena such as aging population, rising unemployment, over-qualification labor force etc. Equally important remain the regional disparities, separating East from West Europe even if it feels a relative reduction in the differences more visible in the case of the countries integrated in the European Union.

Key words: *social status, regional disparities, social costs, risk of poverty.*

I. INTRODUCERE

Dinamica stării sociale a populaţiei prezintă un interes ştiinţific remarcabil prin rapiditatea cu care s-au succedat o serie de transformări majore, pe parcursul ultimelor şase decenii. Este şi motivul pentru care, geografia socială, având ca obiect de studiu aspectele spaţiale ale inter-relaţiilor sociale, acordă o atenţie deosebită raporturilor dintre societate şi elementele definitorii ale spaţiului geografic: *locuri, peisaje, reţele, amenajări, fluxuri* etc. În acest fel, conexiunile dintre muncă, producţie, locuire,

Scanned with OKEN Scanner

deplasare, relaţii sociale şi practici spaţiale au devenit extrem de fertile pe plan ştiinţific, urmărind schimbările permanente şi specificul local sau regional. Aceste conexiuni au fost observate încă de sociologii şcolii de la München (*Bobek* şi *Hartke*, în primul rând, cf. *P. Claval, 1973*), acceptându-se subordonarea raporturilor sociale faţă de cele geografice, ambele categorii fiind generate de factori eterogeni:

- *de natură economică* – legate de muncă, producţie, locuire, reproducere, destindere (incluzându-se turismul şi recreerea);
- *de natură ecologică* – prin adaptarea la mediul fizic a formelor mobilităţii geografice, a activităţilor de producţie şi destindere;
- *de natură istorică* – peisajele şi societăţile purtând amprenta, mărturiile structurilor sociale anterioare şi a relaţiilor acestora cu spaţiul geografic;
- *de natură juridică* – legislaţiile referitoare la proprietate, la codificarea fluxurilor de mărfuri, de capital, de informaţii şi de idei sau de oameni, care reglează raporturile sociale şi influenţează determinant raporturile geografice;
- *de natură afectivă* – reflectând ataşamentul sentimental şi referinţele spaţiale la peisajele copilăriei, la locurile unor evenimente individuale sau colective care marchează existenţa fiecăruia; se adaugă emoţiile, judecăţile estetice faţă de peisaj, care se schimbă în funcţie de vârstă, sex sau de nivelul culturii etc.
- *de natura ideologică* – incluzând aici atât lăcaşurile de cult, dar şi centrele puterii publice care marchează conştiinţa colectivă prin valoarea lor simbolică; pentru o colectivitate socială şi teritorială sau pentru un grup, materializarea unui sistem de valori reglează atitudinile colective.

De un interes deosebit pentru geografia socială sunt *inegalităţile economico-sociale*. Studiul acestora se referă în primul rând la accesul diferenţiat la venituri şi patrimoniu, derivate din distribuţia primară a veniturilor. Principala sursă de venituri, în ţările avansate, o constituie salariile, uşor de măsurat statistic. Este şi motivul pentru care cele mai multe state democratice întreprind măsuri diverse pentru a limita inegalităţile prin redistribuire. Măsurarea inegalităţilor este posibilă prin compararea veniturilor medii ale diferitelor grupuri socio-profesionale. Este larg acceptată ideea că evoluţia inegalităţilor economice este conformă aşa numitei curbe a lui *S. Kuznets*, conform căreia, orice creştere economică provoacă o creştere a inegalităţilor de venit atunci când statul se află în faza de decolare economică şi o scădere atunci când statul este deplin dezvoltat [*S. Kuznets, 1955*]. Inegalităţile de venit ar urma astfel o curbă gaussiană de tip clopot. Încă de acum cinci decenii, autorul citat prevedea o scădere a inegalităţilor în statele dezvoltate şi afirma caracterul automat al acestei evoluţii, fapt confirmat în mare parte, dar pus sub semnul întrebării în ultimele două decenii, când se observă şi o tendinţă inversă: în plină perioadă de prosperitate, se manifestă, în tot mai multe state occidentale, o creştere a inegalităţilor, mijlocită de

Scanned with OKEN Scanner

procesele inerente globalizării. Capitalismul, văzut adesea ca sursă a manifestării inegalităţilor, nu explică în totalitate această tendinţă [*P.-N. Giraud, 1996, p. 58*]. La fel de discutabile sunt şi efectele politicilor postbelice convergente spre „statul bunăstării sociale" [*J.-P. Fitoussi şi P. Rosanvallon, 1996, p. 7*]. Unii specialişti au încercat să explice inegalităţile salariale prin noţiunea de *capital uman*: totalitatea capacităţilor productive ale unui individ, fie că este vorba de cunoştinţe tehnice şi teoretice, abilităţi (capacitatea de utilizare a cunoştinţelor în cadrul unei profesii) sau de comportamente (acceptarea unei discipline de lucru, capacitatea de a munci în echipă). Fundamentat de *G.-S. Becker*, unul dintre corifeii Şcolii de la Chicago, capitalul uman poate fi atât înnăscut, dar şi dobândit prin fructificarea potenţialului iniţial, presupunând investiţii în formarea individuală, costisitoare (studiile întârzie intrarea în viaţa activă), dar şi profitabile pentru că orice calificare se traduce în creşterea productivităţii muncii şi deci în remuneraţie [*G.-S. Becker, 1993, ed. a II-a*]. În măsura în care există diferenţe de capital uman, este normal să existe şi diferenţe salariale, deşi în multe cazuri (chiar în ţări dezvoltate) subzistă discriminări.

Legat din inegalităţi şi considerat ca un efect al acestora, un interes deosebit prezintă şi *fenomenul sărăciei*, definit fie prin referirea la nivelul de trai, fie la modul de viaţă. Se disting astfel două tipuri esenţiale de sărăcie: monetară (situaţia în care o persoană sau un grup nu are venituri suficiente); completă (situaţia în care o persoană nu dispune decât de resurse materiale, sociale şi culturale foarte reduse, încât trăieşte în afara modului de viaţă considerat acceptabil de către societatea respectivă). La rândul ei, sărăcia monetară poate fi absolută (când persoana nu dispune de veniturile necesare satisfacerii nevoilor elementare) sau relativă (când persoana nu dispune de veniturile necesare unui trai considerat normal, într-o anumită societate).

Dublând conceptul de sărăcie, frecvent utilizat şi analizat este şi cel de *excluziune socială*, situaţia în care un individ sau o categorie socială este privat/ă de relaţii considerate normale, conducând la marginalizarea individului, prin pierderea locului de muncă, reducerea accesului la resurse sau prin izolare (*cf. S. Paugam, 1996*, care introduce şi noţiunile de dezafiliere socială şi descalificare socială). Este, în fond, opusul integrării sociale, fiind în atenţia tuturor programelor de anvergură la nivel comunitar.

II. MATERIALE ŞI METODE

Având ca punct de plecare această prezentare teoretică a problematicii stării sociale a populaţiei, a fost creată o bază de date specifică, la nivelul statelor europene, incluzând aici şi Turcia, în calitate de stat candidat, dar şi statele transcaucaziene, atunci când au fost găsite informaţiile necesare.

Principalele surse de informare au fost: baza de date a Eurostat, care oferă, în general, serii cronologice suficient de lungi (1990 - prezent, de

Scanned with OKEN Scanner

regulă); bazele de date ale institutelor naţionale de statistică din statele europene, care, în cea mai mare parte, oferă informaţii şi în limbi de circulaţie internaţională (engleză, în primul rând); bazele de date ale unor instituţii internaţionale, precum ONU (şi organismele specializate ale acestuia), Banca Mondială etc. Toate aceste informaţii au fost colectate, fie prin descărcarea lor de pe paginile electronice, fie prin copierea lor din anuare statistice specializate, publicate de unele dintre instituţiile menţionate (Statistical Yearbook, Demographical Yearbook, publicate de ONU etc.).

Informaţiile selectate pentru analize au fost organizate în câteva serii distincte, referitoare la următoarele caracteristici relevante pentru starea socială a populaţiei:

- utilizarea forţei de muncă;
- evoluţia cheltuielilor publice destinate sarcinilor sociale;
- evoluţia cheltuielilor publice destinate educaţiei, cercetării şi dezvoltării;
- evoluţia unor indicatori esenţiali pentru starea de sănătate sau bunăstarea populaţiei;
- evoluţia riscului sărăciei, conform unor standarde comunitare.

Toate aceste informaţii au fost prelucrate statistic, atât pentru a ilustra starea actuală (la nivelul ultimelor informaţii disponibile, în general pentru anii 2009-2010), cât şi pentru a ilustra tendinţele specifice din ultimele două decenii. În unele cazuri, s-a recurs şi la efectuarea unor tipologii, pe baza metodei clasificărilor ierarhic ascendente, pentru a scoate în evidenţă evoluţia distribuţiei spaţiale a unor parametri şi existenţa unor disparităţi regionale, la nivel continental.

Prelucrarea cartografică a avut la bază programul de desen Adobe Illustrator, utilizând clase de valori care au fost organizate în funcţie de valorile medii continentale sau de praguri specifice, evidenţiind valorile extreme. Au fost reprezentate, în cele mai multe cazuri, prin semne convenţionale şi tendinţele de evoluţie manifestate în ultimele două decenii, pentru a îmbogăţi expresivitatea reprezentărilor cartografice.

III. REZULTATE ŞI DISCUŢII

O primă analiză a fost efectuată asupra **utilizării forţei de muncă**, luând ca eşantion reprezentativ populaţia în vârstă de 20-64 de ani, conform informaţiilor colectate de instituţiile statistice europene. Rata utilizării forţei de muncă în anul 2010 reflectă atât disparităţi de ordin istoric, cât şi destructurarea structurilor sociale şi economice dezvoltate în perioada comunistă în estul continentului [*figurile 1; 2*]. Pot fi observate şi decalaje est-vest, oarecum graduale, având în mijloc valorile maxime specifice statelor scandinave şi celor de limbă germană, dar şi pe direcţia nord-sud, ţinând de accesul diferenţiat la piaţa muncii şi de o serie de particularităţi regionale în

Scanned with OKEN Scanner

utilizarea anumitor categorii de populaţie: o rată mai redusă de utilizare a populaţiei feminine în sudul Europei, în primul rând în Italia şi Grecia; dificultăţi majore în utilizarea populaţiei de peste 45 de ani, mai ales în estul continentului. În acest din urmă caz, specifică este şi ponderea ridicată a populaţiei pensionată anticipat, în special în cazul persoanelor de peste 50 de ani. Se adaugă şi particularităţile culturale care conduc la o subutilizare a forţei de muncă, în special a celei feminine, aşa cum este cazul statelor cu populaţie musulmană numeroasă.

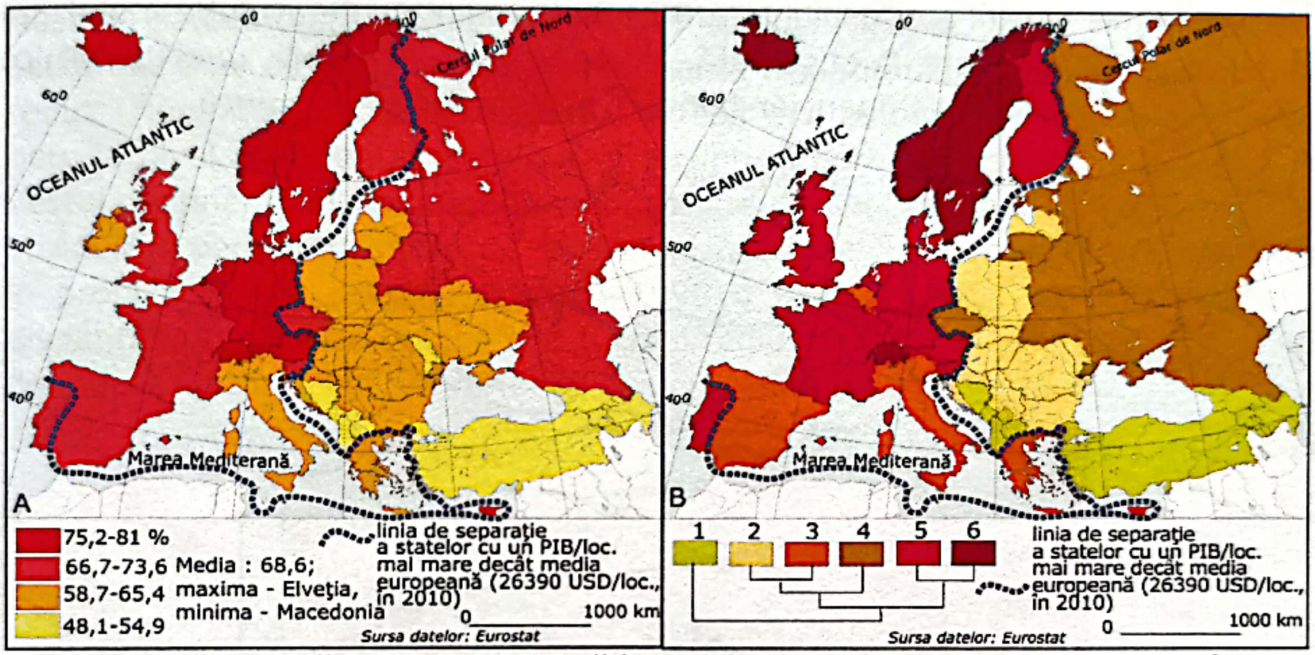


Figura 1: Rata utilizării forţei de muncă în procente din populaţia de 20-64 ani, în anul 2010 (**A**); Tipologia evoluţiei utilizării forţei de muncă între anii 1992-2009 (**B**).

Tipologia efectuată reflectă în primul rând existenţa unor disparităţi est-vest foarte clar marcate, persistenţa unor particularităţi care separă statele din sudul continentului şi, mai ales, dificultăţile de adaptare la economia de piaţă a statelor est europene, care au traversat o veritabilă criză a utilizării resurselor umane, dificil de surprins în statisticile oficiale care nu reuşesc să redea adevărata amploare a unei veritabile „hemoragii" umane, care a afectat mai ales populaţia tânără, obligată să emigreze în căutarea unui loc de muncă. O primă categorie este constituită din statele cu o pondere ridicată a populaţiei musulmane (Turcia, vestul Peninsulei Balcanice), în care nivelul utilizării forţei de muncă a fost totdeauna redus, înregistrând o scădere lentă pe parcursul perioadei studiate.

O a doua categorie cuprinde majoritatea statelor ex-comuniste, în care s-a înregistrat o scădere masivă a gradului de utilizare a resurselor de muncă, în principal în anii 1992-2000, după o stabilizare la un nivel redus, urmând o relansare în anii 2006-2008, ultimii ani fiind marcaţi de o reluare a declinului. O a treia categorie cuprinde statele din sudul continentului şi Belgia, în care utilizarea resurselor de muncă înregistra valori reduse la începutul perioadei, dar ulterior a manifestat o tendinţă continuă de creştere, cu o influenţă

Scanned with OKEN Scanner

evidentă a recentei crize economice în ultimii ani. A patra categorie cuprinde în principal Federaţia Rusă, Ucraina, unele state baltice şi Cehia, care au cunoscut o evoluţie similară celorlalte state est-europene, cu diferenţa că nivelul utilizării forţei de muncă a cunoscut totdeauna valori mai ridicate. În fine, ultimele două categorii sunt specifice nord-vestului continentului, unde, pe tot parcursul perioadei, s-a înregistrat o creştere lentă a gradului de utilizare a forţei de muncă, având ca punct de plecare valori ridicate, în special în state precum Elveţia, Suedia, Norvegia sau Islanda. O evidentă legătură între nivelul produsului intern brut şi tendinţele de evoluţie a utilizării forţei de muncă poate fi observată, demonstrând existenţa unei puternice dependenţe între pieţele financiar-bancare şi piaţa forţei de muncă.

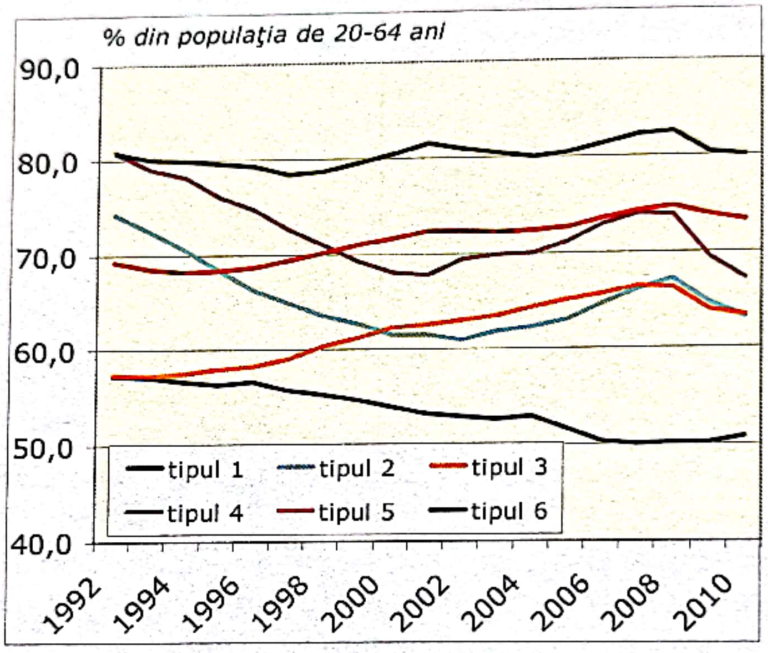


Figura 2: Tipologia evoluţiei utilizării resurselor de muncă în Europa (1992-2010), profilul tipurilor.

Tipologia realizată este în strânsă corespondenţă şi cu evoluţia celui mai utilizat indicator de bunăstare (PIB-ul), cu toate criticile care îi pot fi aduse. Analiza efectuată a avut la bază suma diferenţelor regionale absolute faţă de media naţională, la nivelul NUTS 3, valori calculate pe cap de locuitor [*figura 3*]. *Dispersia regională* astfel calculată înregistrează în Europa valori relativ ridicate (o medie de 33,4 %), atât în statele de dimensiuni mai mari, predispuse la manifestarea acestor disparităţi (Federaţia Rusă, Polonia, Marea Britanie, Italia sau, mai ales, Turcia, etc.), cât şi în state de dimensiuni mici, dominate de regiunea capitalei, care concentrează adesea grosul activităţilor productive şi a investiţiilor (Ungaria, Estonia, Letonia, R. Moldova sunt ilustrative în acest sens). O excepţie de la aceste caracteristici o constituie ţările nordice (Islanda, Norvegia şi Suedia mai ales), în care dispersia este mult mai redusă, expresie a modelului statului social, orientat spre echitate, atât la nivel individual, cât şi regional.

Scanned with OKEN Scanner

Remarcabilă este tendința de creștere a disparităților regionale, adesea accelerată, mai ales în statele în care clivajele interne sunt deja ridicate, cum este cazul multor state est-europene (Federația Rusă în primul rând, dar și Polonia sau România, cu valorile maxime înregistrate în Grecia). La polul opus, cel puțin pentru perioada analizată (2002-2008, față de 1995-2001), în unele state se manifestă o tendință de reducere a disparităților, salutară în state cunoscute prin diferențele majore în profil teritorial (Italia, Spania). În cea mai mare parte este vorba de state cu o structură federală (Germania, Austria) sau cu o autonomie regională puternică (Spania, Italia), ori cu politici sectoriale bine direcționate spre menținerea disparităților regionale la un nivel redus (Norvegia, Danemarca, statul cu cea mai evidentă reducere etc.). Din nou, la nivel continental, se observă o ruptură aproape perfectă între estul și vestul continentului, în lungul fostei „cortine de fier", statele estice, care s-au străduit în perioada comunistă să armonizeze nivelul de dezvoltare economică în profil regional, cunoscând după 1990 o tendință marcată de creștere a disparităților, care au defavorizat tocmai regiunile supuse unor planuri masive de industrializare (adesea forțată), așa cum este și cazul României.

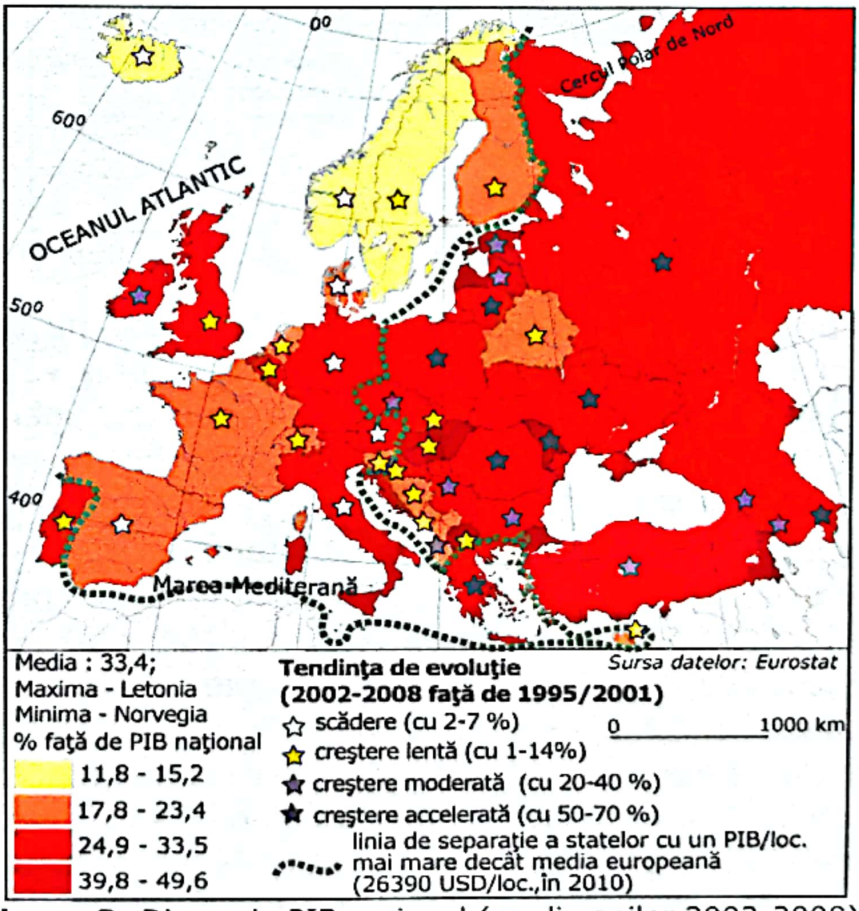


Figura 3: Dispersia PIB regional (media anilor 2002-2008).

Ilustrative pentru starea socială a populației dintr-un stat sunt și **alocările din PIB pentru protecția socială**. Sumele alocate sunt, în general, dependente de structura populației (ponderea categoriilor care necesită astfel de cheltuieli), de specificul legislației muncii și al politicilor

Scanned with OKEN Scanner

sociale etc. În Europa, costurile presupuse de aceste alocări sunt în creştere, adesea accelerată în unele state estice, în primul rând în Slovenia, Cehia şi Estonia, dar şi în Irlanda [*figurile 4; 5*].

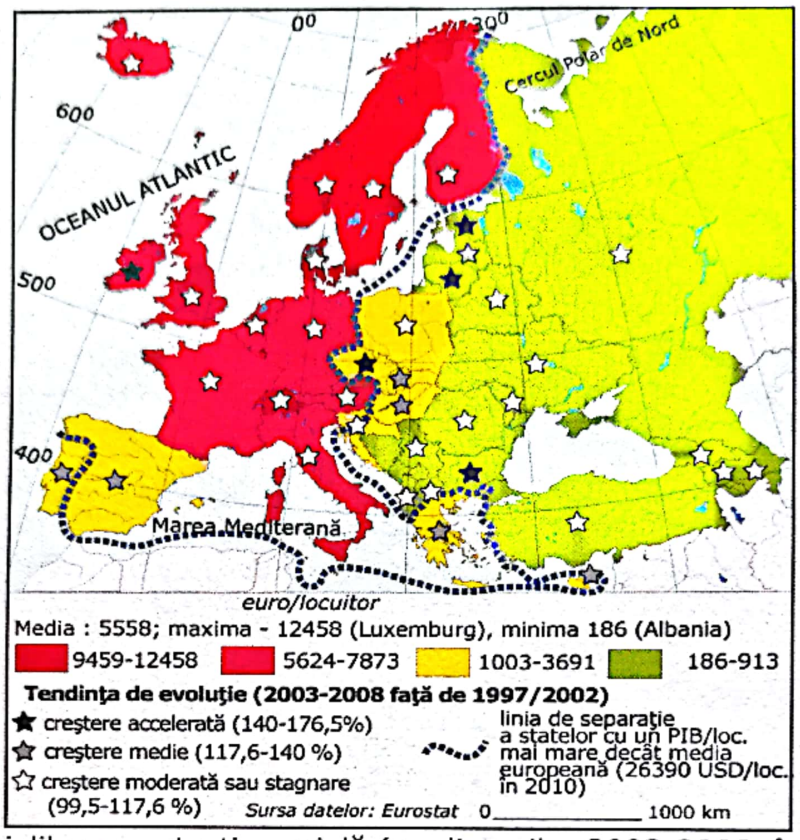


Figura 4: Cheltuielile cu protecţia socială (media anilor 2003-2008, în euro / locuitor).

Disparităţile est-vest sunt foarte clar marcate, dar nu se suprapun în totalitate pe nivelul dezvoltării economice, exprimat prin valoarea PIB/loc. Cuantumul acestor cheltuieli este mai degrabă redus în unele state sudice (Grecia, Spania şi Portugalia), comparativ cu produsul intern brut. Statele central-europene alocă sume mai importante decât statele baltice sau cele din estul şi sud-estul continentului. Situaţia acestora din urmă pare cea mai gravă, nu atât datorită cuantumului redus al cheltuielilor cu protecţia socială, cât ca o consecinţă a stagnării sumelor alocate în ultimul deceniu, România fiind un caz ilustrativ în acest sens. Disparităţile dintre state pot fi şi o expresie a puterii de cumpărare diferenţiate, multe dintre alocările sociale fiind menite a asigura un venit considerat a fi la limita inferioară a costurilor unei vieţi decente. Deşi nu a fost analizată, o corelaţie cu creşterea PIB este evidentă, statele care au înregistrat un nivel ridicat în ultimul deceniu (Irlanda, Cehia, Estonia de ex.), permiţându-şi o creştere semnificativă a ponderii acestor cheltuieli.

Previziunile efectuate de Eurostat asupra tendinţelor de evoluţie a cheltuielilor cu *plata pensiilor*, principalul consumator al fondurilor destinate protecţiei sociale sunt deosebit de îngrijorătoare pentru multe state. Dacă la nivel continental (au fost luate în calcul statele UE şi Norvegia), tendinţele de

Scanned with OKEN Scanner

evoluţie par a merge spre o relativă omogenizare, la un nivel care este în prezent specific mai ales statelor din nord-vestul continentului, cu o tradiţie îndelungată a „statului bunăstării" (dar şi Bulgariei sau Sloveniei), o situaţie extrem de gravă pare să planeze asupra statelor cu un sistem de pensionare nereformat. Astfel, România se află, alături de Spania, Irlanda, Slovenia şi Grecia în cea mai gravă situaţie, cu o tendinţă de creştere rapidă a cheltuielilor, spre deosebire de majoritatea statelor care vor înregistra o stagnare a cotei din PIB alocate în acest sens (fie la un nivel mai înalt, fie la un nivel mai coborât). Această situaţie se datorează în bună măsură facilităţii cu care s-a asigurat pensionarea anticipată ori s-au multiplicat formele de protecţie (ca în România sau în Grecia), ori în care nu sunt suficiente reglementări în ceea ce priveşte contribuţiile şi beneficiile din sistemul de asigurări sociale. Conform previziunii, situaţia se va agrava în aceste state mai ales după anul 2035, urmând a se stabiliza la un nivel foarte înalt, abia spre anul 2050.

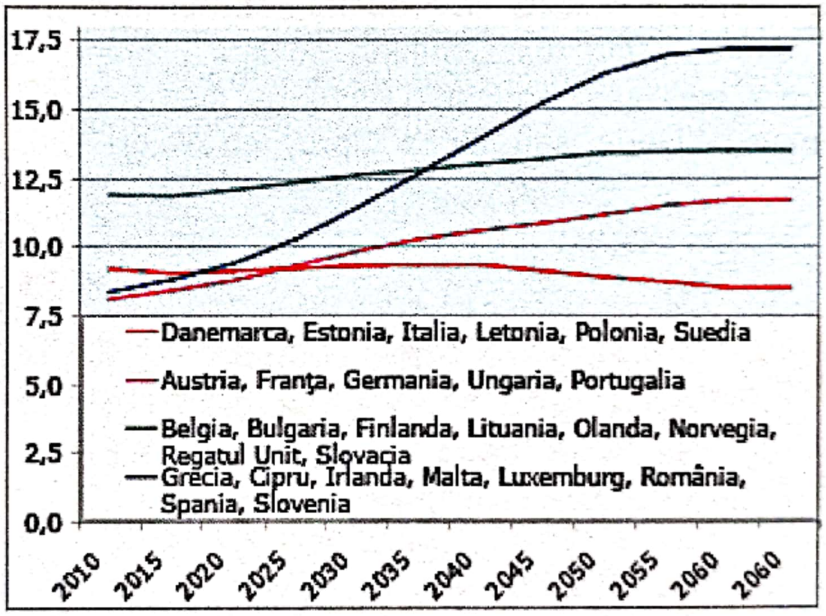


Figura 5: Tendinţa de evoluţie a bugetului de asigurări sociale în Europa (% din PIB, conform EUROSTAT).

În România, această situaţie se datorează pensionărilor anticipate masive din anii 1990-2000, când numărul pensionarilor de asigurări sociale a crescut cu 87 %, la care se adaugă o creştere cu 86 % şi a numărului agricultorilor care activaseră în cadrul CAP-urilor şi beneficiau de un venit minim garantat. După anul 2000, tendinţa de creştere s-a temperat, coborând la numai 15 % în primul caz sau chiar scăzând cu 22 % în cazul agricultorilor (prin reducere naturală a efectivelor). Se adaugă şi creşterea continuă a vârstei medii a populaţiei active din care rezultă un dezechilibru generaţional presupus a alimenta tendinţele exprimate în previziunile făcute de instituţiile comunitare. De menţionat că, la nivel regional, există diferenţe majore între regiunile care au rezistat mai bine efectelor tranziţiei, în care s-au concentrat

Scanned with OKEN Scanner

majoritatea investiţiilor dintre 1990-2000 (sudul Transilvaniei, vestul ţării, capitala şi judeţele Cluj, Prahova şi Constanţa) şi judeţele din sudul şi estul ţării, aflate într-o situaţie gravă, cu o creştere mult mai rapidă a ambelor categorii de pensionari.

În acest context, ne putem legitim întreba în ce măsură **cheltuielile pentru educaţie şi activităţi de cercetare-dezvoltare** pot avea un rol în echilibrarea bugetelor de asigurări sociale, prin efectele pe termen lung asupra pieţei forţei de muncă: dezvoltarea spiritului antreprenorial, stimularea industriilor creative, adaptabilitatea sporită la modificările survenite în piaţa forţei de muncă etc.

Cheltuielile bugetare dirijate spre sectorul educaţional constituie un indicator care ilustrează cel mai evident nivelul de dezvoltare economică şi valoarea capitalului uman [*figura 6*]. Diferenţele între estul şi vestul continentului sunt extrem de clar marcate gradual: Grecia sau Slovenia, deşi cu un PIB pe locuitor superior mediei europene, se alătură statelor mai avansate din est (ţările baltice şi grupul de la Vişegrad), restul statelor balcanice sau desprinse din fosta Uniune Sovietică având cele mai reduse alocaţii bugetare / elev sau student. O situaţie diametral opusă o prezintă statele scandinave, Elveţia sau chiar Cipru, cu valori mult peste media continentală.

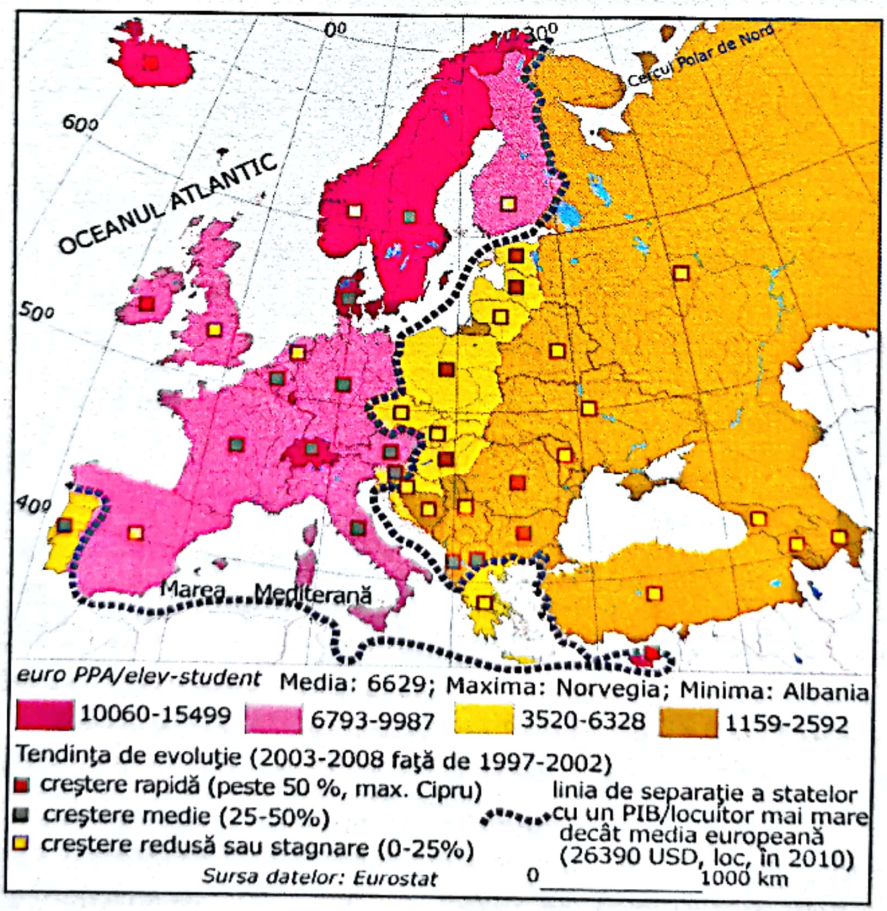


Figura 6. Cuantumul cheltuielilor pentru educaţie (media anilor 2005-2008, în EURO PPA / elev-student).

Scanned with OKEN Scanner

Tendințele de evoluție sunt însă, în general, de creștere (atât în estul continentului, mai ales în statele recent aderate la Uniunea Europeană, inclusiv în România, dar și în Cipru, Irlanda sau Islanda). Stagnarea nivelului alocației bugetare este caracteristică mai degrabă statelor cu o situație bună sau relativ bună (Italia, Franța, Germania, Suedia etc.), dar și în unele state balcanice mici (Albania, Macedonia). Valorile utilizate nu sunt, totuși, comparabile, analiza fiind viciată de imposibilitatea corelării cu indicatorii inflației sau a creșterii PIB, date fiind schimbările produse în sectorul financiar în majoritatea statelor europene (trecerea la moneda unică, denominarea unor monede naționale etc.). Cu toate acestea, structurile regionale delimitate exprimă cât se poate de sintetic inegalitățile din domeniul educațional la nivel continental.

Aceste inegalități le regăsim și dacă analizăm ponderea cheltuielilor bugetare pentru cercetare-dezvoltare, din totalul PIB, ușor nuanțate, în sensul că statelor cu valori sub media europeană li se alătură și Italia, Spania sau Irlanda, iar valorile maxime sunt caracteristice Suediei, Finlandei, Islandei și Elveției. Se observă o distribuție graduală, pe direcția nord-vest / sud-est, valoare minimă fiind în Cipru [*figura 7*].

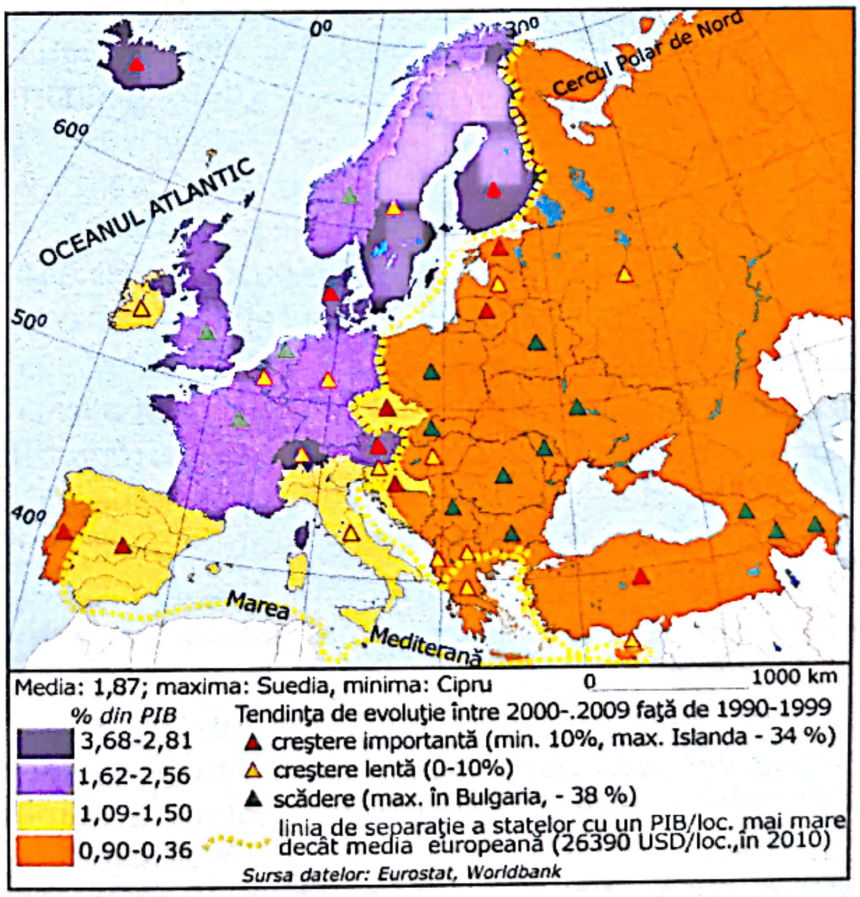


Figura 7: Evoluția bugetului alocat cercetării și dezvoltării din totalul PIB.

Cheltuielile pentru cercetare-dezvoltare sunt un indicator ilustrativ al performanței economico-sociale a unui stat. Nici unul din statele est-europene nu au ajuns la performanța de a aloca un procent din PIB superior mediei

Scanned with OKEN Scanner

europene. Spre deosebire de educaţie, disparităţile continentale sunt mai nuanţate: state mai dezvoltate, cu un PIB superior mediei, alocă un procent mai redus din PIB pentru C-D (Italia, Spania, Irlanda) şi invers, state din est, au un nivel apropiat al alocărilor, deşi dispun de un PIB mai redus (Cehia, Croaţia). Interesantă pare tendinţa de creştere din statele care oricum alocă un procent foarte ridicat din PIB pentru aceste cheltuieli (Islanda, Finlanda, Danemarca), în contrast cu scăderea dramatică a alocărilor în statele est-europene, dar şi în Franţa, Marea Britanie, Olanda sau Norvegia. Alături de alte state balcanice, Bulgaria şi România sunt în „fruntea" acestei tendinţe negative, în contrast cu alte state din zonă, precum Turcia sau ţările baltice, care par a înţelege mai bine importanţa acestei categorii de buget.

Aceste evoluţii par a fi în corelaţie şi cu tendinţele de evoluţie a programelor de *long-life-learning*, capabile să rezolve multe dintre problemele social-economice presupuse de reformele impuse de tranziţia la economia de piaţă în est sau de integrarea europeană. La acest capitol, statele din nord-vestul continentului şi Elveţia sunt, din nou, mult mai avansate, ponderea persoanelor cu vârste cuprinse între 20-64 de ani care au urmat astfel de programe fiind mult peste media continentală (peste 30 % în Danemarca), în contrast cu statele balcanice (inclusiv Grecia şi Turcia) sau cele ex-sovietice (mai puţin statele baltice), în care doar 1-3% din populaţia investigată a urmat astfel de programe. Putem vorbi de un decalaj enorm care separă nord-vestul de sud-estul continentului în ceea ce priveşte capacitatea de adaptare la schimbările extrem de rapide imputabile globalizării. Acest decalaj are efecte majore asupra stării sociale a populaţiei, impunând noi inegalităţi sau menţinând comportamente anacronice ale puterii publice faţă de sectoare de o importanţă vitală cum sunt sănătatea, educaţia sau cercetarea.

Europa este divizată şi de un decalaj sensibil în domeniul *asigurării unui nivel corespunzător de sănătate a populaţiei*. Acest vechi decalaj este reflectat fidel de indicatorul mortalităţii induse de bolile cronice [*figura 8*]. Diferenţele est-vest sunt extrem de clar marcate, chiar dacă pot fi nuanţate. Astfel, pot fi invocate şi modelele de alimentaţie specifice, statele mediteraneene având o situaţie mai favorabilă dacă ne raportăm la nivelul lor de dezvoltare, şi aceasta nu întâmplător, Ciprul având cea mai redusă incidenţă a acestor boli alături de Islanda, cu modelul său alimentar bazat pe produse marine. Chiar Turcia, Serbia, Macedonia sau statele caucaziene au o situaţie mai bună decât majoritatea statelor din estul continentului. Situaţia cea mai gravă este aceea a Ungariei, posibil a fi legată de consumul ridicat de grăsimi animale şi de băuturi spirtoase. Perspectiva generală este de reducere, dar majoritatea statelor din est înregistrează o diminuare mai puţin accentuată, semn al lipsei unor veritabile reforme a sistemului medical, conforme cu standardele occidentale, dar şi al persistenţei unor obiceiuri alimentare nocive. Pare astfel paradoxală tendinţa de reducere mult mai rapidă a acestui indicator, în statele în care oricum nivelul său era scăzut (Islanda, Norvegia, Italia etc.). Statele

Scanned with OKEN Scanner

est-europene care au făcut cele mai importante progrese în acest sens sunt tocmai cele care au reușit să parcurgă tranziția într-un mod mai puțin dramatic (Slovenia, Cehia și Estonia). România se înscrie în categoria cea mai vulnerabilă din acest punct de vedere, cu o incidență încă foarte ridicată, raportată la standardele europene: de la 271 cazuri / 100 000 locuitori în 1994, ajungându-se doar la 230 în 2009, în același timp, în Ungaria scăzând de la 337 la 267 cazuri, iar în Estonia, de la 271 (nivel superior celui al țării noastre) la numai 186. Situația României este departe de standardele europene în domeniu, dacă ne raportăm la tendința medie de evoluție la nivel continental (176 cazuri în 1994 și 135 în 2009), tendință întru-totul explicabilă prin precaritatea prevenției medicale, prin gradul redus de adresabilitate sau prin corupția din sistemul sanitar.

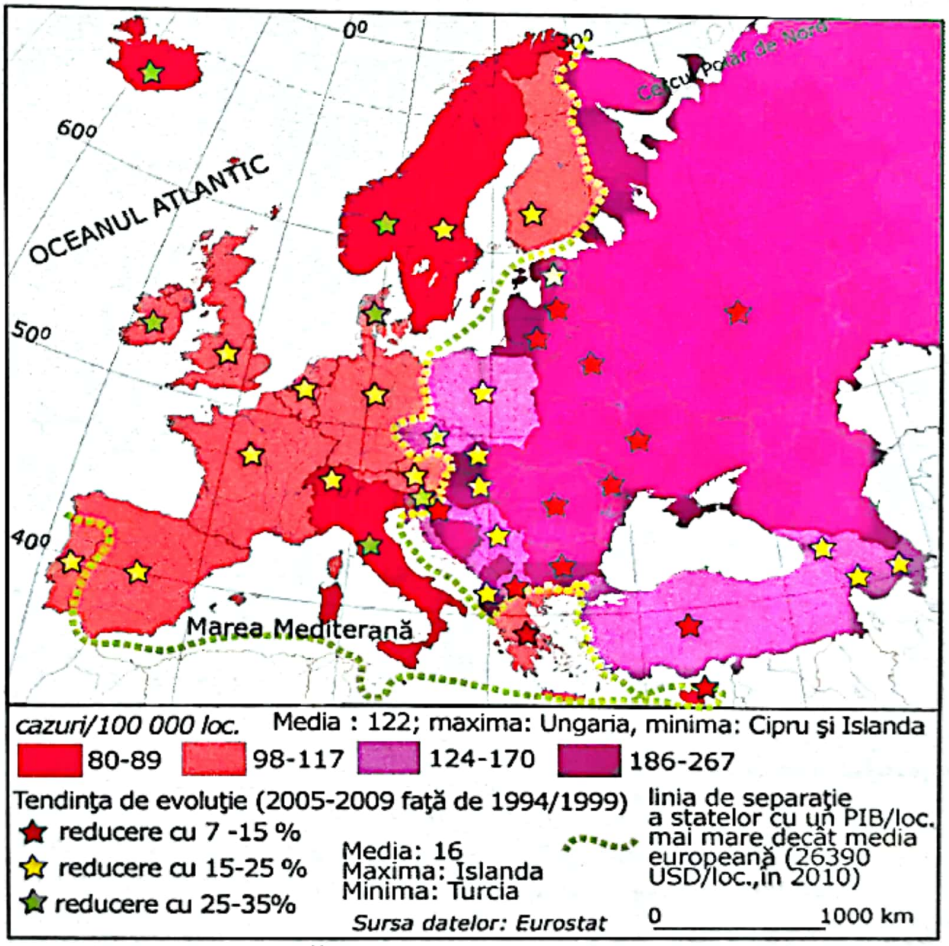


Figura 8: Mortalitatea datorată bolilor cronice (la 100 000 locuitori, media anilor 2005-2009).

Pentru a măsura calitatea stării sociale a populației, cel mai utilizat indicator este **riscul de sărăcie și excluziune**. O variantă a acestuia este riscul sărăciei, pe *categorii de gen*.

Acest indicator este calculat pe baza ponderii populației active ocupate cu un salariu mai mic decât pragul național de sărăcie. Discriminarea de gen este o problemă majoră la scară continentală, în pofida politicii comunitare de asigurare a unor șanse egale (în statele UE). Între statele continentului se

Scanned with OKEN Scanner

manifestă, totuşi, diferenţe importante, între statele care asigură condiţii egale (Olanda, Danemarca) şi cele profund marcate de inegalităţi (de exemplu, Spania sau multe state est-europene), chiar dacă există mari diferenţe în ceea ce priveşte definirea pragului de sărăcie, de la un stat la altul [*figura 9*]. Aceste diferenţe pot fi legate şi de profilul activităţilor economice (ca în Norvegia, unde prezenţa industriei metalurgice sau a celei extractive impune diferenţe salariale consistente, în defavoarea populaţiei feminine). La polul opus, riscul sărăciei generat de inegalităţi de gen este foarte redus în unele state care au păstrat tradiţiile egalitare din perioada comunistă (Ungaria, Polonia) etc. Tendinţele de evoluţie sunt mai degrabă îngrijorătoare, inegalităţile de gen fiind în creştere, mai ales în unele state în care oricum diferenţele sunt mari (inclusiv în România). Paradoxal, diminuarea acestora este resimţită mai vizibil în statele cu valori reduse.

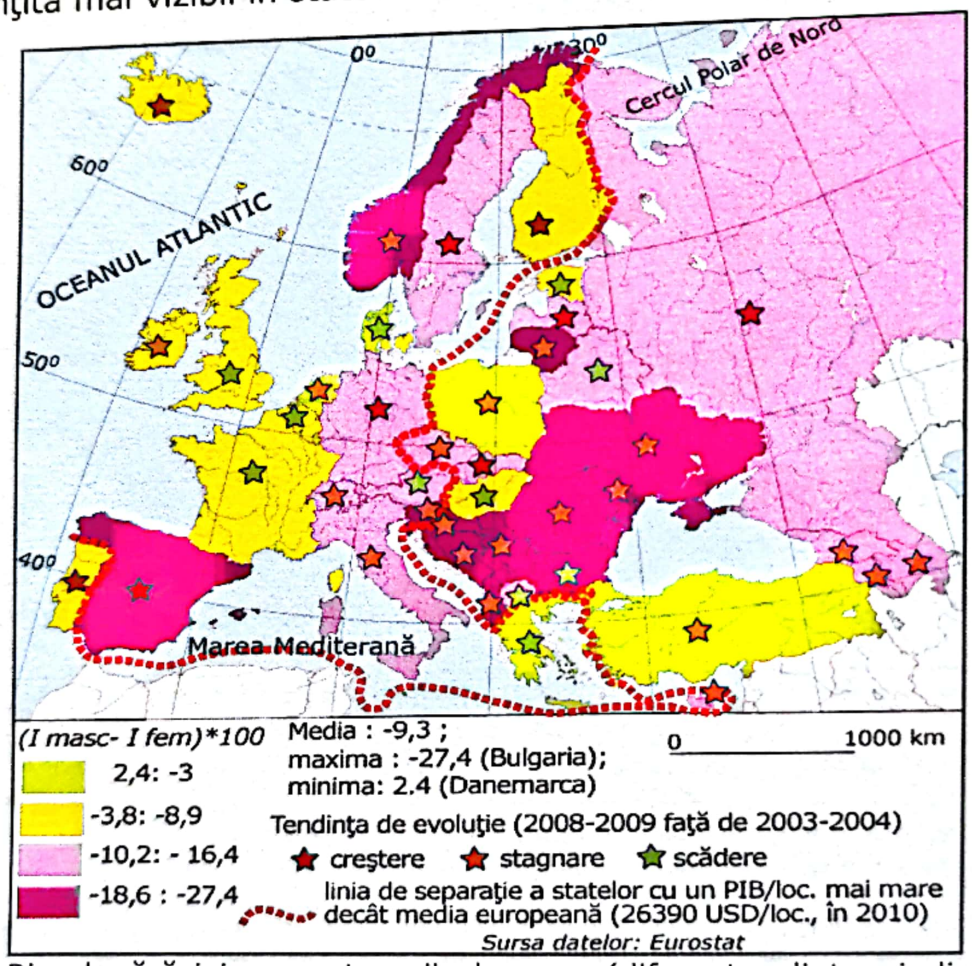


Figura 9. Riscul sărăciei pe categorii de gen (diferenţa dintre indicele specific bărbaţilor şi cel specific femeilor, media anilor 2005-2009, în procente).

Riscul sărăciei populaţiei active ocupate este ilustrativ pentru siguranţa locului de muncă şi asigurarea unui venit decent. Acest indicator este calculat ca o pondere a persoanelor active ocupate care au un venit disponibil inferior pragului riscului de sărăcie, stabilit, pentru comparaţia între state, la 60% din venitul median disponibil (excluzând transferurile sociale). Din acest punct de vedere, sudul şi estul continentului sunt net dezavantajate, deşi există şi

Scanned with OKEN Scanner

excepţii (Slovenia şi fosta Cehoslovacie se remarcă printr-un risc mai redus, de ex.). Îngrijorător este faptul că situaţia nu se ameliorează, ci mai degrabă se agravează în statele din sud-estul continentului, explicând amploarea migraţiei pentru muncă în străinătate. La polul opus se situează statele care înregistrează tendinţe de reducere a acestui risc (state situate, atât în nordul, ca Finlanda sau Islanda, dar şi din centrul continentului, ca Polonia, Ungaria, Austria). În mod paradoxal, aceste tendinţe se răsfrâng asupra riscului sărăciei la nivelul întregii populaţii, statele din sud-estul continentului, principale furnizoare de migranţi, ameliorându-şi riscul de sărăcie la nivelul întregii populaţii [*tabelul 1*], în contrast cu majoritatea statelor occidentale, în care acesta se menţine stabil sau este chiar în creştere (la un nivel redus, ce-i drept, ca în Germania, Austria sau Irlanda).

Tabelul nr.1: Riscul de sărăcie şi excluziune socială (în % din populaţia totală).

Statul	% din populaţia totală	
	2003 - 2006	2007 - 2010
EUROPA	**45,8**	**41,5**
Uniunea Europeană	**24,6**	**23,4**
Belgia	22,2	20,9
Bulgaria	61,3	49,6
Cehia	18,8	14,8
Danemarca	16,8	17
Germania	19,3	20,1
Estonia	24,7	22,8
Irlanda	24,3	24,8
Grecia	30,6	28,3
Spania	23,7	23,6
Franţa	19,2	18,8
Italia	25,8	25,5
Cipru	25,3	23,2
Letonia	43,6	36,3
Lituania	38,4	29,4
Luxemburg	16,4	16,8
Ungaria	31,8	29,6
Malta	19,8	19,6
Olanda	16,3	15,3
Austria	17	17,4
Polonia	40,4	30,1
Portugalia	26,2	25,3

Statul	% din populaţia totală	
	2003 - 2006	2007 - 2010
România	58,7	44,6
Slovenia	17,8	17,5
Slovacia	29,3	20,3
Finlanda	17,2	17,1
Suedia	15,9	15,3
Regatul Unit	24,3	22,6
Alte state	**54,7**	**47,1**
Islanda	13	12,4
Norvegia	15,3	15,7
Elveţia	18,1	17,8
Muntenegru	35,1	24,6
Croaţia	28,4	19,7
Macedonia	72,9	68,7
Serbia	47,2	39,8
Bosnia-Herţegovina	59,7	51,8
Albania	78,6	72,3
Kosovo	82,3	75,4
R. Moldova	79,5	74,2
Ucraina	63,6	52,4
Bielorusia	38,3	29,6
Federaţia Rusă	52,8	43,2
Turcia	72,4	65,2

Sursa datelor: Eurostat.

Cu toate acestea, disparităţile intracontinentale rămân foarte mari, integrarea în Uniunea Europeană având, se pare, un rol pozitiv, prin diminuarea mai rapidă a riscului sărăciei în statele nou integrate decât în statele nemembre (de exemplu, în Bulgaria sau România, comparativ cu Turcia sau Ucraina) [*figura 10*].

Scanned with OKEN Scanner

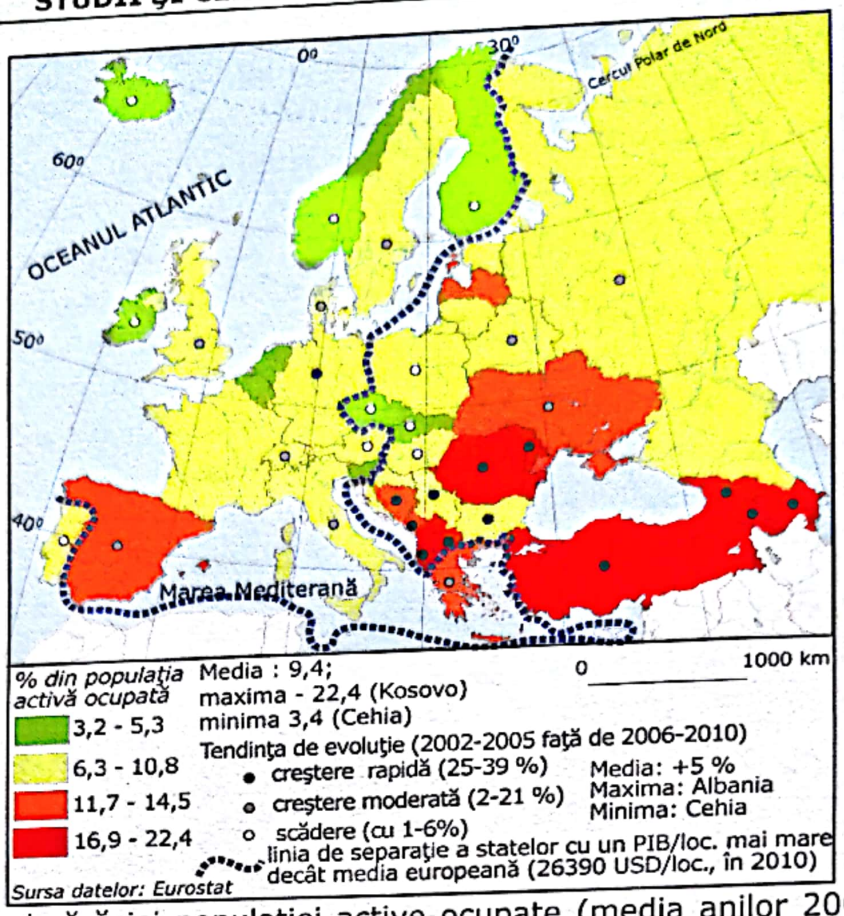


Figura 10: Riscul sărăciei populaţiei active ocupate (media anilor 2006-2010, % din total).

IV. CONCLUZII

Starea socială a populaţiei europene a cunoscut indubitabil transformări majore în perioada analizată, corespunzând adaptării la noul context impus de globalizare. Deşi informaţiile utilizate sunt, de multe ori, lacunare sau prezintă o volatilitate implicită, impusă şi de rapiditatea transformărilor, acestea pot constitui suportul extragerii unor tendinţe care vor avea un impact deosebit pe termen lung:

- Degradarea continuă a potenţialului forţei de muncă la nivel continental, exprimată printr-un gradient est-vest extrem de vizibil care este de natură să accentueze disparităţile istorice. Astfel, statele est-europene funcţionează ca un rezervor de forţă de muncă, în contextul contradictoriu al acutizării crizei demografice instalate la începutul anilor '90.
- Disparităţile manifestate la nivel continental (est-vest, dar şi nord-vest – sud-est) sunt dublate de cele interne care tind să se accentueze pe fondul concentrării forţelor economice în ariile privilegiate (aglomeraţii metropolitane, axe de tip megalopolitan etc.). Paradoxal, progresele în reducerea disparităţilor regionale se manifestă mai degrabă în statele care, altădată, erau extrem de marcate de acestea (Italia), accentuându-se, dimpotrivă, în fostele state cu regim de inspiraţie sovietică din est, supuse timp de o jumătate de secol unor experimente de nivelare a dezvoltării

Scanned with OKEN Scanner

economice. Aceste tendinţe corespund unui proces de integrare graduală a ceea ce este văzut a fi „periferia" Europei [*J. Levy, 1997, p. 247*]. Un rol important îl au, după unii autori, fundamentele sociale ale structurilor politice specific est-europene [*G. Stokes, 2004, p. 263-305*].

- Costurile sociale ale statelor europene sunt în creştere rapidă, în special în ceea ce priveşte asigurarea unor condiţii decente populaţiei vârstnice, aflată în creştere rapidă. Importul de forţă de muncă, văzut ca mijloc de amortizare a efectelor negative induse, nu este o soluţie viabilă.
- Pe acest fond, cheltuielile destinate unor domenii care ar putea avea o contribuţie hotărâtoare la soluţionarea gravelor probleme de gestiune a resurselor umane, învăţământul şi cercetarea, sunt mai degrabă în stagnare sau, în cazul multor state estice, nu pot contribui efectiv la transformarea creativităţii şi a spiritului de inovaţie în veritabile motoare economice. Disparităţile continentale din această perspectivă sunt extreme, accentuând inegalitatea de şanse.
- Aceste tendinţe converg în majoritatea statelor europene spre accentuarea riscului sărăciei, manifestat în prezent multiform.

Conştientizarea acestor tendinţe la nivel european a impus încă din 2006, prin decizia 1639 / 2006 a Parlamentului European, un program-cadru pentru inovaţie şi creativitate, reînnoind obiectivele unor strategii mai vechi şi vizând acţiuni comunitare mai simple, mai vizibile şi mai clar orientate. Documentul intitulat „Strategia 2020" propune un cadru coerent pentru consolidarea competitivităţii şi a capacităţii de inovaţie în cadrul Uniunii Europene. Criza economică recentă a afectat puternic întregul continent, încât atingerea acestor obiective, la termenul prevăzut, este deja considerată iluzorie. Speranţa reducerii inegalităţilor multiple manifestate în prezent este, în acest mod, împinsă spre un alt orizont de timp.

BIBLIOGRAFIE

[1] **Claval P.** (1973). *Principes de géographie sociale.* Paris, Genin et Litec.
[2] **Kuznets S.** (1955). *Economic Growth and Income Inequality*. American Economic Review, 45, p. 1-28. Pittsburgh, Association of American Economists.
[3] **Becker G.-S.** (1993). *Human Capital: A Theoretical and Empirical Analysis, with Special Reference to Education*, 3rd ed., University of Chicago Press.
[4] **Fitoussi J.-P., Rosanvallon P.** (1999). *Noua epocă a inegalităţilor*. Iaşi, Institutul European.
[5] **Giraud P.-N.** (1996). *L'inégalité du monde*. Gallimard, Paris.
[6] **Lévy J.** (1997). *Europe. Une géographie*. Hachette, Paris.
[7] **Paugam S.** (1996). *L'exclusion, l'état des savoirs*. La Découverte, Paris.
[8] **Stokes G.** (2006). *Fundamentele sociale ale structurilor politice est-europene*, p. 263-305. In: D. Chirot (coord.), Originile înapoierii în Europa de Est, Corint, Bucureşti.
[9] ***. **www.eurostat.eu,** site-ul oficial al Eurostat, Comisia Europeană, Bruxelles, consultat în perioada 1.02.2011-31.11.2011.

Scanned with OKEN Scanner

[10] ***. **www.insse.ro**, site-ul oficial al Institutului Naţional de Statistică, Bucureşti, consultat în perioada 1.02.2011-31.11.2011
[11] ***. **www.worldbank.org**, site-ul oficial al Băncii Mondiale, Washington, consultate în perioada 1.02.2011-31.11.2011
[12] ***. **2006**, http//ec.europa.eu/eu2020/index_en.html, Strategia 2020, Bruxelles, pagină consultată în perioada 1-30.09.2012.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

DINAMICA RAPORTURILOR DINTRE POPULAŢIE ŞI MEDIU ÎN EUROPA POSTCOMUNSTĂ

Ionel MUNTELE[1,2]

[1]Academia Română, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, nr. 8, RO-700505, Iaşi, România; e-mail: *imuntele@yahoo.fr*
[2]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, nr. 20A, RO-700505, Iaşi

I. Introducere
II. Materiale şi metode
III. Rezultate şi discuţii
IV. Concluzii
Bibliografie

THE DYNAMICS OF THE RELATIONS BETWEEN POPULATION AND ENVIRONMENT IN POSTCOMMUNIST EUROPE

Widening the effects of population explosion and the spectrum of resources caused an increasing interest in enhanced relationships between population and environment. Their differentiated effects at various territorial scales raise discussions on the responsibilities of governments, local authorities and business without a well-defined framework for action. The vision of these relations has evolved in recent decades, from pessimism and skepticism in the 1960-1980 years to optimism occurred in the last 20 years, when there was a significant reduction in the incidence of environmental degradation factors. This reduction was felt particularly in Europe, due to concerted action at Community level or economic changes occurred due to transition in Eastern European countries. A careful analysis of specific indicators relating to emissions, waste and environmental investments shows progress but there are major disparities between the members of European Union, often contradictory: a massive reduction of harm due to emissions of pollutants in post-communist Europe, along with a growth in some western countries which, paradoxically, has invested heavily in safeguard politics. There is a false improvement of relations between population and the environment, largely due to reduction of industrial activities in the Eastern countries and of the relocation of polluting activities in other regions of the World. The relations between population, resources and environment remain present and yet problematic.

Key words: *population, resources, environmental expenditure and investments, waste management.*

I. INTRODUCERE

Raporturile dintre populaţie şi mediu au intrat în atenţia cercetării ştiinţifice odată cu acutizarea unor efecte ale „exploziei demografice" manifestate după 1950 şi ale creşterii consumului de resurse naturale, aflat în

Scanned with OKEN Scanner

cazuri particulare sub spectrul epuizării. Legate de problematica dezvoltării durabile, mai ales în ultimele două decenii, aceste raporturi se manifestă diferenţiat la orice scară teritorială, pentru moment neexistând un cadru bine definit de acţiune pentru reducerea acestor disparităţi. În afara unor acorduri internaţionale binecunoscute (Protocolul de la Kyoto etc., de ex.), ale unor rapoarte analitice ale unor instituţii mondiale (ONU mai ales) sau continentale (cele ale Eurostat, ale EEA, în Europa, de ex.), nu există o unitate de vederi asupra obiectivelor care ar trebui urmărite sau asupra modalităţilor de acţiune menite a reduce dezechilibrele existente.

Pentru o viziune atentă referitoare la asigurarea echilibrului între exploatarea resurselor naturale şi mediu, la asigurarea unui echilibru între necesităţile actuale şi cele viitoare, au devenit extrem de importante noţiuni precum: viabilitate, durabilitate, echitate sau integrare. Pe termen mediu şi lung nu mai putem disocia problematica populaţiei de aceea a dezvoltării şi a mediului, fapt conştientizat de cea mai mare parte a oamenilor de ştiinţă, încă de la începutul anilor '90 [*D. Tabutin şi E. Thiltgés, 1992, p. 273*]. Această conexiune nu este decât unul din mecanismele schimbărilor globale care poate acţiona cumulativ, dar totdeauna sistemic [*W.B. Meyer şi B.L. Turner, 1995, p. 304-305; A. Goudie şi H. Viles, 1997, p. 11*]. Astfel de demersuri pot constitui un sprijin cert pentru analiza geosistemului, înţeles ca suprasistem deschis [*I. Ungureanu, 2005, p. 21*]. Înţelegerea schimbărilor globale de mediu ar trebui să conţină obligatoriu o astfel de abordare [*G. Dickinson şi K. Murphy, 1998, p. 149*].

În perioada postbelică, atitudinea cercetătorilor faţă de raporturile dintre populaţie, dezvoltare şi mediu a stat sub semnul unui optimism general, favorizat de rapiditatea cu care s-au difuzat inovaţiile tehnologice, de găsire a unor alternative mai economice şi mai eficiente la producţia specifică sistemului economic antebelic, bazat pe ignorarea efectelor induse de exploatarea necontrolată a resurselor. Acest optimism a fost anulat de acumularea unor grave probleme, în special în regiunile masiv afectate de dezvoltarea urban-industrială („ţările negre", zonele portuare, zonele agricole dominate de sisteme de cultură ultra-intensive etc.), de manifestarea unor crize economice structurale sau sistemice care au impus o regândire a direcţiilor de dezvoltare. Astfel, anii '70, cu binecunoscuta criză petrolieră din 1973 au indus un scepticism general, cu privire la raporturile dintre creşterea populaţiei, consumul de resurse şi efectele asupra mediului, generând numeroase conferinţe mondiale sub egida unor organisme a căror importanţă a crescut din acea perioadă (Programul Naţiunilor Unite pentru Dezvoltare - PNUD, Programul Naţiunilor Unite pentru Mediu - UNEP de ex.).

Scepticismului instalat în anii '70 i-a urmat un pesimism general în deceniul următor care s-a dovedit însă fertil pentru schimbarea atitudinii factorilor de decizie, la toate nivelurile: de la economism (creştere economică cu orice preţ) s-a trecut astfel la dezvoltare, iar de la planificarea pe termen

Scanned with OKEN Scanner

scurt la planificarea pe termen lung, dezvoltându-se astfel unul din conceptele cheie ale ultimelor două decenii – dezvoltarea durabilă. Un rol important în această evoluţie l-a avut curentul „environmentalist" (preocupat de mediu), care avea în centru dezideratul asigurării unei armonii între natură şi societate [*R.J. Johnston, 1995, p. 167*]. Această schimbare de atitudine a fost însoţită şi de o schimbarea a viziunii asupra lumii şi asupra cercetării ştiinţifice, bazată pe câteva axiome esenţiale [*D. Tabutin şi E. Thiltgés, 1992, p. 273*]:

- Sistemul terestru este finit (în ritmul actual al exploatării resurselor, o mare parte dintre acestea se vor epuiza în timp previzibil) şi complex (există interacţiuni constante între societate şi subsistemele naturale).
- Modelul economic occidental nu este atotputernic şi nu explică totul; există o mare diversitate culturală care trebuie luată în calcul.
- Nu există (nu mai există) un model istoric de urmat.
- Durabilitatea trebuie să primeze în faţa termenului scurt, generaţiile viitoare au dreptul la o viaţă decentă.

Raporturile dintre populaţie şi mediu au ajuns în acest context să fie abordate într-o manieră mai puţin radicală. Astfel, ultimele rapoarte anuale ale World Watch Institute (2012) postulează că: „presiunea demografică nu mai este cauza directă a problemelor de mediu, ci doar un factor accelerator. Este o frână, inerentă oricărui proces de dezvoltare, forme de progres sau tendinţe de schimbare". S-a dezvoltat pe acest fond o tendinţă de reconciliere, pe de o parte între diversele discipline ştiinţifice care abordează această problematică (marcate de numeroase polemici, stabilindu-se ca inerentă trans-disciplinaritatea), iar pe de altă parte între cercetarea ştiinţifică şi acţiunea politică. În paralel, s-a produs o integrare a problematicii de mediu în programele de dezvoltare şi o conştientizare la nivelul societăţii civile, extrem de benefică măsurilor deja întreprinse, în special în ultimele două decenii, în ţările dezvoltate, Uniunea Europeană fiind un exemplu în acest sens.

Dezvoltarea durabilă face parte din categoria fenomenelor complexe, dificil de studiat, aflându-se la intersecţia dintre schimbările socio-economice (parţial controlabile) şi dinamica mediului (în mare parte dificil de controlat). Perspectivele dezvoltării durabile depind de interacţiunile locale dintre trei factori esenţiali care formează un veritabil triptic al epocii noastre: populaţie, dezvoltare şi mediu, cunoscut deja în unele medii ştiinţifice sub sigla PDE (cf. raportului programului internaţional PRIPODE, 2007).

Variabila demografică este pusă de mulţi cercetători în centrul acestei dezbateri, fiind cea mai sesizabilă, dar celelalte două componente trebuie obligatoriu asociate oricăror reflecţii asupra raporturilor dintre dinamica de ansamblu a societăţii şi mediu. În acest sens, contextul local sau regional apare drept crucial pentru înţelegerea inter-relaţiilor complexe dintre cele trei componente, existând particularităţi extrem de evidente în funcţie de mediul de rezidenţă (urban / rural), de activităţile economice dominante (agricole /

Scanned with OKEN Scanner

industriale / servicii), de atractivitatea / repulsivitatea specifică, de capacitatea de rezilienţă etc. De o atenţie particulară se bucură astfel problematica raporturilor dintre populaţie, dezvoltare şi mediu specifice aglomeraţiilor urbane, mult mai complexe şi cu un impact net superior comparativ cu spaţiile rurale.

Integrând concepte precum riscurile sau vulnerabilitatea, studiile derulate în acest context s-au dovedit utile pentru fundamentarea unor strategii la nivel local, regional sau, în cazul Uniunii Europene, continental. Favorizate de existenţa unor informaţii accesibile şi cuantificabile, studiile realizate în acest context au avut ca premisă esenţială capacitatea fluxurilor urbane de a modela mediul [*P. Pigeon, 1994, p. 8*]. Cu toate acestea, experienţa exemplară în materie de implementare a unor programe de ameliorare a unor efecte specifice (emisii de substanţe toxice, reducerea congestionării traficului, colectarea selectivă a deşeurilor etc.) nu este pe deplin asumată în toate statele membre, dovedindu-se că nu acţiunea legislativă comună este modalitatea de atingere a obiectivelor strategice, ci cunoaşterea profundă a particularităţilor locale şi naţionale şi acordarea de prerogative lărgite autorităţilor locale şi regionale, în cadrul unor măsuri de descentralizare a problematicii raporturilor dintre populaţie-dezvoltare şi mediu. Armonizarea unor comportamente şi atitudini se dovedeşte a fi dificilă, conducând totdeauna la acţiuni ambivalente [*P. Leroy, 2001, p. 30; L. Nistor, 2009*], între acest deziderat, acţiunile numeroaselor organizaţii nonguvernamentale şi politicile oficiale de mediu neexistând totdeauna o conexiune transparentă. Astfel se lasă câmp larg de acţiune inegalităţilor, mult timp privite doar prin prisma indicatorilor sociali, dar cu o atenţie tot mai mare acordată convergenţei dintre inegalităţile de mediu şi cele sociale [*Ph. Deboudt şi V. Houillon, 2008, p. 5*].

II. MATERIALE ŞI METODE

În scopul analizei tendinţelor de evoluţie a raporturilor dintre populaţie şi mediu în Europa postcomunistă, a fost constituită o bază de date plecând de la informaţiile furnizate de organismul statistic european (Eurostat), în format tabelar sau sub forma unor rapoarte anuale, la care se adaugă, pentru completarea unor date specifice statelor nemembre (cu excepţia celor candidate şi a statelor AELS care sunt integrate în bazele de date ale Eurostat), informaţiile furnizate de rapoartele unor organisme ale ONU (UNEP şi PNUD în primul rând) sau preluate de pe paginile electronice ale institutelor naţionale de statistică, din anuarele disponibile în arhive (pentru statele CSI, Albania şi statele fostei Iugoslavii mai ales). În multe cazuri, informaţiile sunt contradictorii, fiind luate în calcul cele care oferă o utilitate studiului de faţă.

Prelucrarea statistică simplă a acestor informaţii a permis realizarea unei succesiuni de materiale cartografice, în care sunt surprinse modificările recente ale unor parametri ilustrativi pentru raporturile dintre populaţie şi

Scanned with OKEN Scanner

mediu. Dificultăţile de întocmire a unor serii de date cât mai lungi, pentru a acoperi într-adevăr perioada 1950-2010, practic insurmontabile, au limitat majoritatea acestor materiale la intervalul 1990 (1997 sau 1998) – 2009 (2010), după caz.

III. REZULTATE ŞI DISCUŢII

Forma cea mai sintetică a raporturilor dintre populaţie şi mediu este dată de **gradul de ocupare a teritoriului cu construcţii şi infrastructură de transport.** Din acest punct de vedere, Europa se remarcă, la nivel mondial, printr-o pondere ridicată a acestei categorii de suprafeţe (4,3 % din totalul suprafeţei în 2009 sau 6,2 % dacă excludem Federaţia Rusă). Se poate observa, în general, o corelaţie cu densitatea medie a populaţiei, valoarea maximă fiind înregistrată în Olanda (excluzând Malta şi alte state de mici dimensiuni), statul cel mai dens populat de pe continent, iar valoarea minimă în Islanda, aflată la polul opus din acest punct de vedere [*figura 1*].

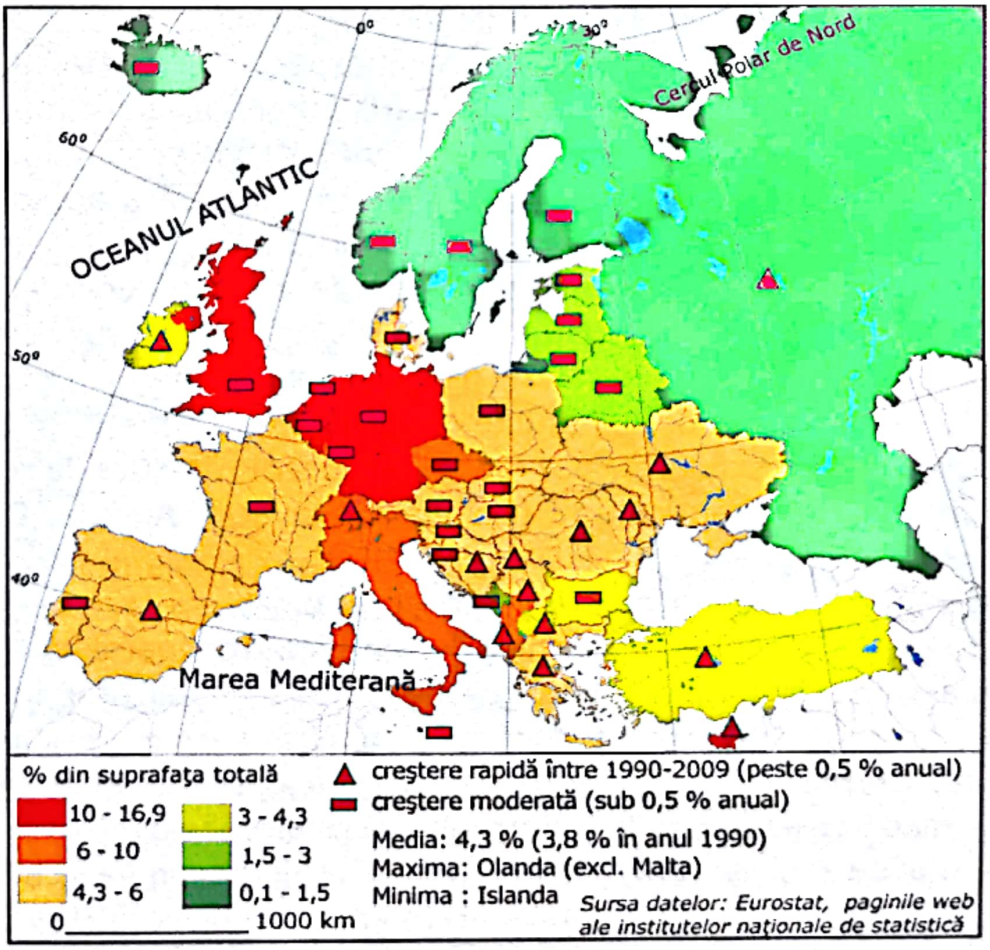


Figura 1. Ponderea suprafeţelor ocupate cu construcţii şi infrastructură în anul 2009 (în % din suprafaţa totală).

În ultimele două decenii însă, acest indicator a cunoscut o creştere foarte rapidă, în special în unele state din estul şi sudul continentului, în contradicţie cu tendinţele negative de evoluţie demografică. Efectele extinderii

Scanned with OKEN Scanner

acestor suprafeţe, în special în jurul marilor aglomeraţii urbane, se manifestă prin modificări sensibile ale microclimatului, accentuarea unor situaţii de risc etc. Ilustrativ pentru tendinţele contradictorii din estul continentului este cazul României [*tabelul 1*].

Tabelul 1. Evoluţia suprafeţelor ocupate de construcţii şi infrastructură, corelată cu dinamica populaţiei în România (1990-2010)

suprafeţe ocupate cu:	1990	1995	2000	2005	2010	1990-2010 (în %)
construcţii (mii ha)	624	631	646	673	726	16,5
infrastructură de transport (mii ha)	391	394	387	392	395	1,0
populaţie (milioane loc.)	23,1	22,6	22	21,4	20,5	-11,2

Sursa datelor: Anuarul Statistic al României, INS (seria 1990-2011). Numărul populaţiei este ajustat cu rezultatele recensămintelor din 1992, 2002 şi 2011.

Asigurarea resurselor energetice indispensabile societăţii moderne este strâns legată de problematica mediului. Unele state sunt constrânse să exploateze resurse care generează cantităţi mari de poluanţi (Polonia, Grecia etc.), altele mizează pe energiile regenerabile (Danemarca, Spania etc.). Indicatorul utilizat pentru a ilustra acest aspect este rata dependenţei energetice, calculată prin divizarea importurilor nete la consumul intern de energie (inclusiv stocurile de rezervă). Europa, în ansamblu, este net dependentă energetic, puţine state având o rată negativă a acestui indicator (Federaţia Rusă, Norvegia şi Danemarca). Valorile atinse sunt foarte mari în statele de dimensiuni mici, insulare, lipsite de resurse energetice clasice (Cipru, Malta), dar şi în Irlanda, Lituania sau Italia. Îngrijorător este faptul că unele state au înregistrat o creştere a dependenţei energetice după 1998 (inclusiv Marea Britanie, dar şi multe state est-europene), în altele fiind stabilă sau chiar în scădere, pe fondul reducerii drastice a consumului energetic în industrie şi agricultură (România, Slovacia, Austria, Danemarca, Portugalia etc.).

Creşterea dependenţei energetice a determinat, de mai multe decenii, sporirea atenţiei acordate producţiei de energie regenerabilă [*figura 2*]. Expansiunea remarcabilă din ultimii 20 de ani s-a manifestat în special în statele în care se resimte perspectiva epuizării unor resurse clasice (Danemarca, Germania) sau în care dependenţa energetică poate fi redusă numai prin mobilizarea energiilor alternative (Italia, Spania). Există şi state în care acest tip de resurse energetice este de mult dominant, cu o pondere constantă, mai ales acolo unde s-a mizat pe energia nucleară (Franţa de ex.). La polul opus, unele state au înregistrat o scădere a ponderii, cum este cazul Turciei, aflată în plină expansiune economică sau al Norvegiei şi Austriei, dominate mult timp de producţia hidroenergetică.

În acest mod, cu excepţia Ciprului şi a Maltei, în nici un stat european ponderea energiei regenerabile nu era, în anul 2010, mai mică de 5 % din totalul consumului energetic, România înscriindu-se în aceeaşi tendinţă: dacă

Scanned with OKEN Scanner

în ansamblul Europei aceasta a crescut de la 11,6 la 20 % între 1990-2010, în ţara noastră creşterea a fost chiar mai accentuată, de la 15,3 % la 34 %, pe fondul scăderii consumului industrial, însă şi al închiderii multor termocentrale.

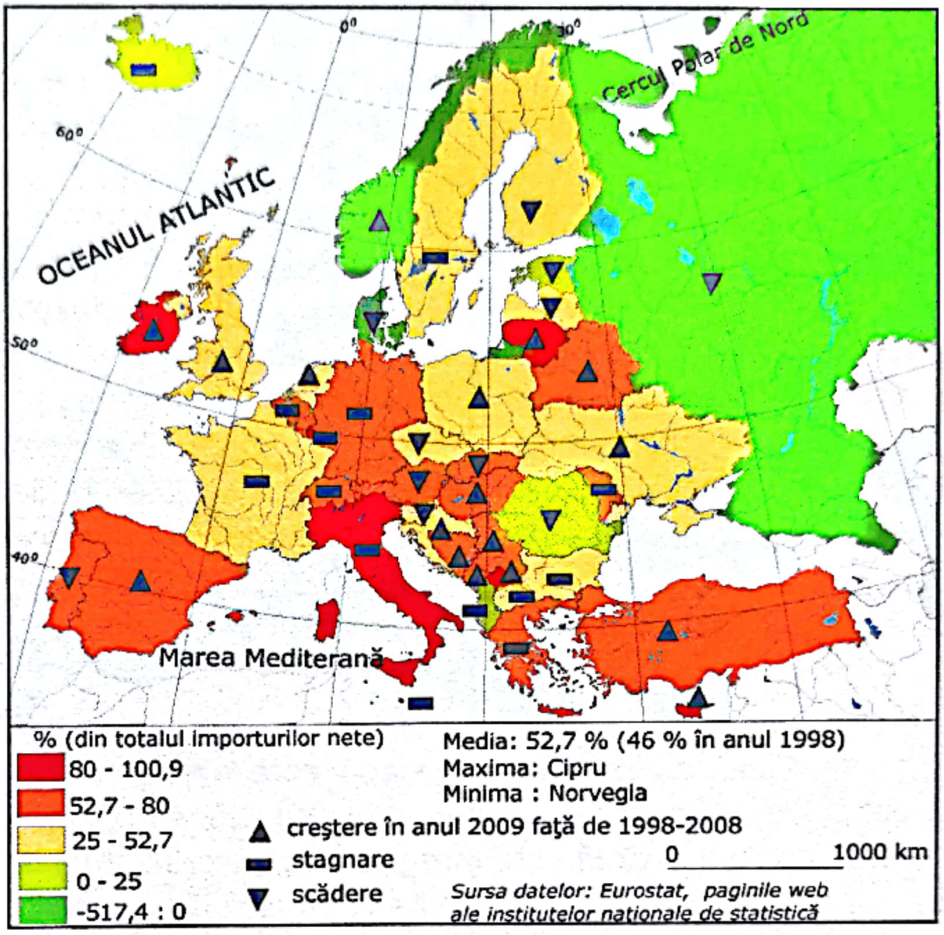


Figura 2. Rata dependenţei energetice (în % din totalul importurilor nete destinate consumului intern).

Dintre formele de energie regenerabilă, un avânt considerabil îl înregistrează exploatarea energiei eoliene şi utilizarea biocombustibililor [*figura 3*]. Între vestul şi estul Europei există un decalaj puternic în acest sens, dar potenţialul de creştere este foarte important. Este remarcabilă poziţia Spaniei, aflată pe unul din primele locuri în ambele cazuri, dar şi aceea a unor state mai mici, precum Olanda sau Danemarca.

Una din resursele care generează interacţiuni diverse şi complexe între populaţie şi mediu este **apa.** Cantitatea de apă extrasă în Europa este în general constantă (în vestul şi în nord-estul continentului) sau chiar în scădere (în unele state scandinave şi, mai ales în ţările din Europa Central-Estică, în strânsă legătură cu scăderea consumului în industrie şi agricultură). Unele state din sudul continentului însă, înregistrează o creştere însemnată, pe fondul unei relative precarităţi a resurselor (Turcia, Grecia şi Spania în primul rând), corelat cu dezvoltarea turismului şi a agriculturii, ambele mari consumatoare de apă, în special în sezonul estival [*Mothré, 2001, p. 148-*

Scanned with OKEN Scanner

149]. Aceste state se pot confrunta în viitor cu probleme de gestiune a resurselor de apă, deja sensibile, specifice de altfel tuturor statelor din bazinul mediteraneean [*figura 4*].

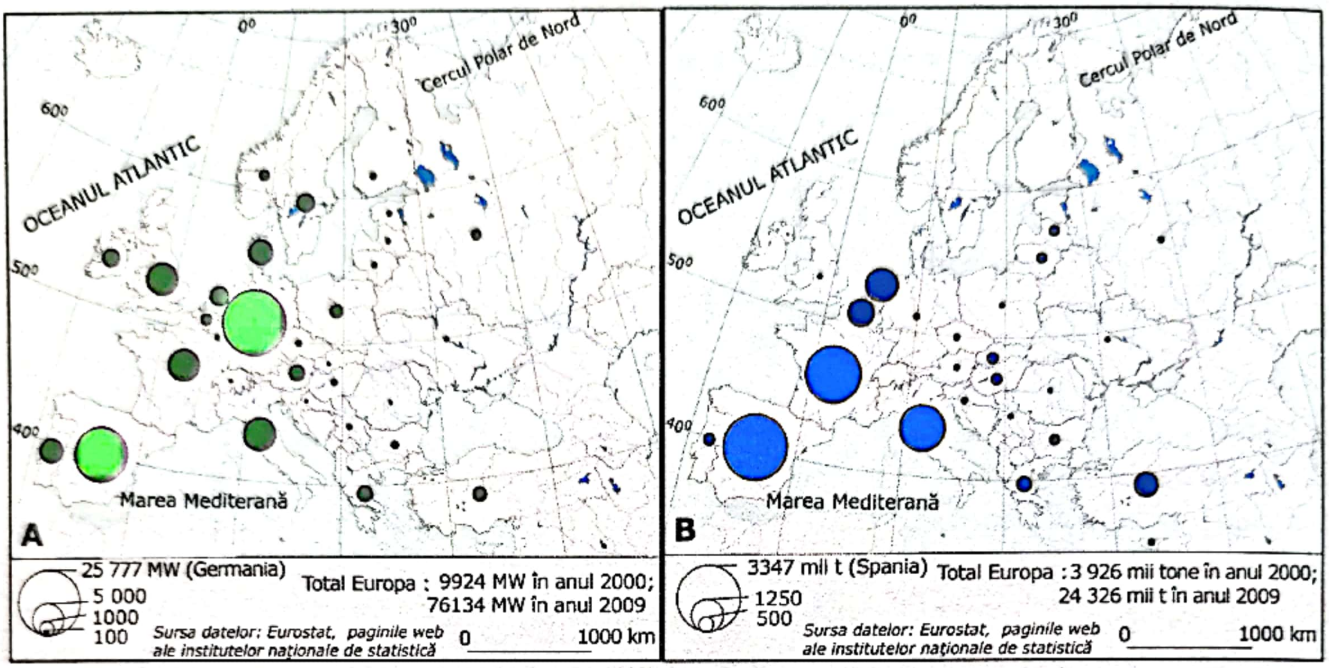


Figura 3. A – Energia eoliană: capacitatea instalată (MW); **B** – Producţia de biocombustibili în anul 2009 (mii tone).

Raportat la populaţie, consumul de apă este extrem de diferenţiat la nivel continental, în funcţie de consumul specific în activităţile mari consumatoare. Valoarea maximă este înregistrată, surprinzător, în Estonia, un stat cu o populaţie redusă, dar cu activităţi industriale mari consumatoare, urmată de Bulgaria şi Grecia, în care turismul şi agricultura sunt principalii consumatori. În Grecia, situaţia este mai îngrijorătoare pentru că se manifestă o tendinţă de creştere a consumului per capita, la fel ca în Turcia, în mare parte imputabilă consumului turistic. La polul opus se situează, în mod la fel de surprinzător, cel puţin aparent, Malta, stat insular cu resurse de apă extrem de deficitare (dar cu un consum per capita în creştere). Valorile reduse din Irlanda, Norvegia sau Danemarca sunt datorate, în bună măsură, consumului mai redus în activităţile agricole, fiind state cu un climat oceanic, dar şi raţionalizării utilizării casnice a apei, sesizabilă în tendinţele de stagnare sau de scădere a consumului per capita. Slovacia şi Cehia sunt alte două state cu un consum redus, explicabil prin reducerea drastică a consumului industrial, asemenea multor altor state central şi est-europene, inclusiv României, în care tendinţele sunt de scădere continuă.

Disparităţi semnificative separă, încă, vestul de estul continentului, în ceea ce priveşte accesul la reţelele de distribuţie centralizată a apei potabile şi de canalizare. La ambii indicatori, România se află pe ultimul loc, explicabil, atât prin ponderea mare a populaţiei rurale (care poate fi invocată şi în cazul Albaniei, Bosniei-Herţegovina sau R. Moldova), dar şi atenţiei reduse acordate, atât în

Scanned with OKEN Scanner

trecut cât şi în prezent, acestor elemente de infrastructură esenţiale pentru progresul social şi economic. Accesul la reţelele de distribuţie centralizată a apei a crescut lent între 1998 şi 2009 (de la 90,5 % la 92,6 %), faţă de această medie existând abateri importante în grupul de state menţionat, România afişând o valoare de numai 53,7 %, aproape neschimbată pe parcursul perioadei, spre deosebire de alte state est-europene (Bulgaria, Polonia, Turcia de ex.) care au înregistrat o creştere semnificativă, apropiindu-se de media europeană (valori de peste 80 %). Situaţia este la fel de îngrijorătoare în ceea ce priveşte accesul la reţele de canalizare. Media europeană a evoluat semnificativ în intervalul menţionat, de la 77,2 % la 85,2 %, dar în România a stagnat, valoarea din anul 2009 fiind mult sub media europeană (doar 43,6 %). Problema accesului la reţelele de canalizare nu este numai o problemă a satelor în ţara noastră, ci şi una urbană, dacă ne raportăm la ponderea de peste 55 % a populaţiei urbane, din acest punct de vedere situaţia ţării noastre semănând mai mult cu aceea din statele africane sau sud-asiatice. Într-o situaţie apropiată mai sunt în Europa doar Albania şi Republica Moldova, cu valori sensibil mai ridicate totuşi, în contextul unei ponderi mai ridicate a populaţiei rurale.

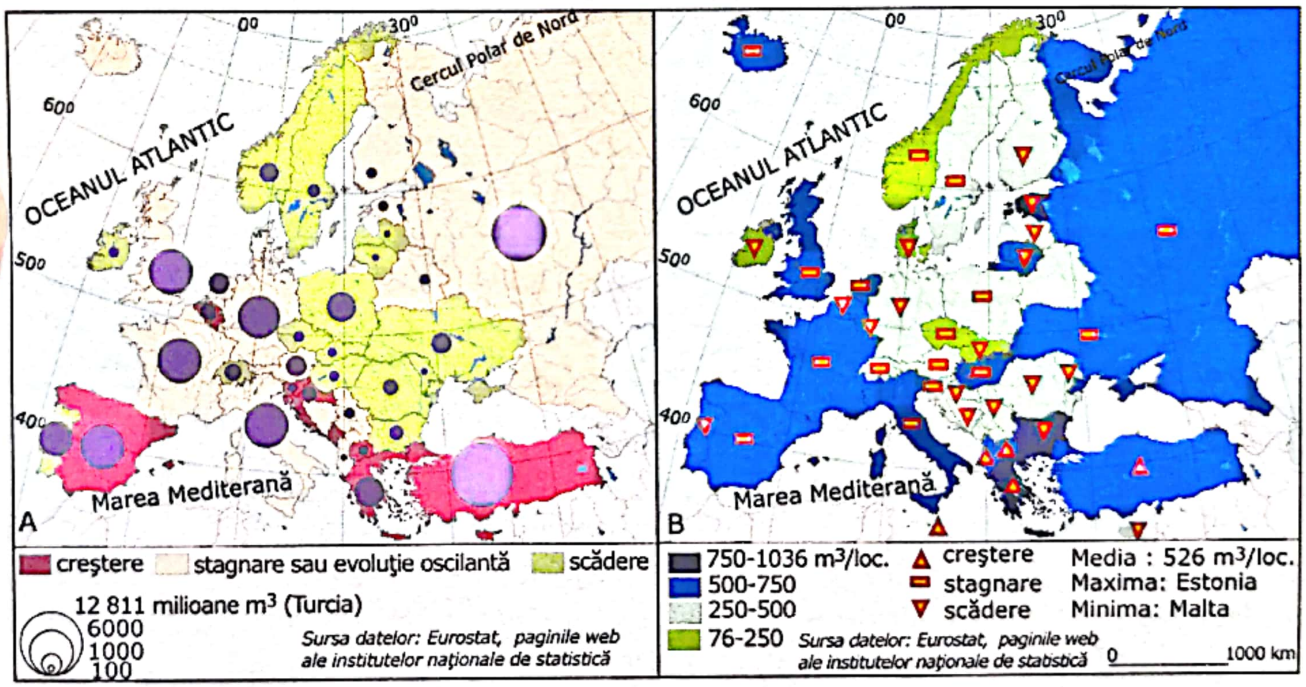


Figura 4. A – Cantitatea de apă subterană extrasă (2009) şi tendinţele manifestate între 1990-2009; **B** – Consumul de apă potabilă per capita (2009) şi tendinţele manifestate între 1990-2009.

Aerul este o altă componentă a mediului, în care interacţiunile cu populaţia şi activităţile sale sunt extrem de intense. Emisiile de gaze nocive în atmosferă constituie principala formă de interacţiune. Din acest punct de vedere, Europa a înregistrat în ultimele două decenii progrese remarcabile, tendinţa fiind, în general, de scădere. În cazul emisiilor de CO_2, singurele state care „şi-au permis" o creştere a cantităţilor de emisii sunt Norvegia, Irlanda şi

Scanned with OKEN Scanner

statele din sudul continentului (în strânsă legătură cu consumul turistic). O modalitate de reducere a emisiilor de CO_2 a fost şi îmbunătăţirea performanţelor autovehiculelor. Dacă în 1995 diferenţele est-vest erau foarte clar marcate, în anul 2009, deşi se menţin, tendinţa generală este de scădere continuă, strâns legat şi de extinderea Uniunii Europene [*figura 5*]. Astfel, media continentală a scăzut de la 165 la 145,7 g/km parcurs în intervalul 1995-2009. Cele mai avansate în domeniu rămân statele din sud-vestul continentului (Portugalia, Spania şi Franţa), la polul opus, situându-se fostele republici sovietice şi Bulgaria în care, totuşi, valorile din 2009 erau apropiate de cele medii europene înregistrate în 1995.

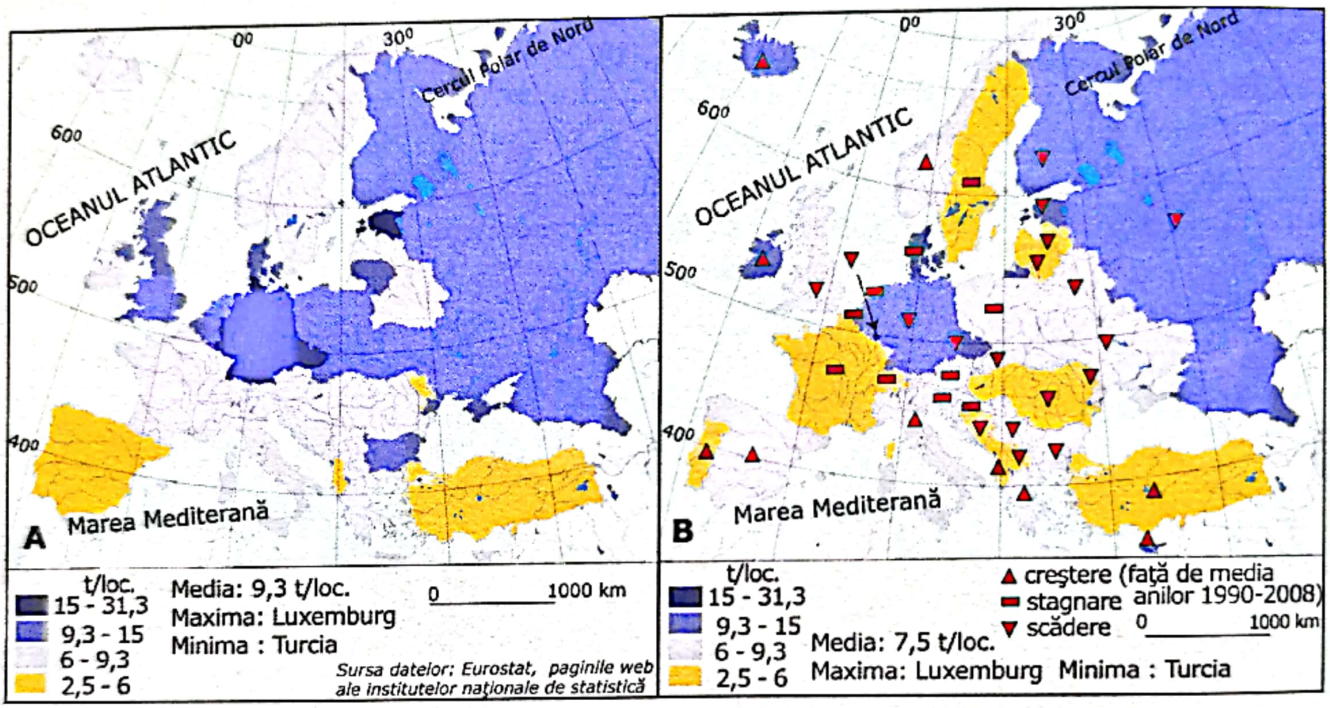


Figura 5. Emisiile de CO_2 în statele europene, exprimate în tone / locuitor, în 1999 (**A**) şi 2009 (**B**).

Emisiile de amoniac (imputabile în primul rând activităţilor agricole) au cunoscut acelaşi trend descrescător, în majoritatea statelor europene (Turcia şi Norvegia sunt singurele excepţii, explicabile prin importanţa extracţiei hidrocarburilor, respectiv prin dezvoltarea economică rapidă din ultimul deceniu) producându-se astfel şi o uniformizare, din perspectiva raportării la numărul de locuitori.

Emisiile de oxizi de azot s-au încadrat în aceeaşi tendinţă, fie pe seama dezindustrializării multor state est-europene, fie prin introducerea unor tehnologii mai performante. Singurele cazuri notabile de creştere a emisiilor sunt reprezentate de Turcia şi Ungaria. La polul opus, Cehia şi Finlanda, altădată principali emiţători, au scăzut emisiile până la valori inferioare mediei continentale. Emiţători importanţi, precum Islanda sau Norvegia, prezintă „avantajul" unei densităţi reduse de populaţie. Statele dens populate din vestul continentului au înregistrat o reducere drastică (Germania, Olanda, Cehia etc.).

Scanned with OKEN Scanner

O altă categorie de noxe, imputabile activităţilor industriale, în cea mai mare parte, o constituie compuşii sulfului. Aceştia au înregistrat cea mai rapidă reducere între 1990 şi 2010, Turcia fiind, şi în acest caz, unul din puţinele state în care s-a înregistrat o creştere semnificativă (în condiţiile unei creşteri importante a populaţiei şi a dezvoltării industriei chimice). Transferul activităţilor poluante în state de pe alte continente şi reducerea masivă a emisiilor în statele est-europene, ca efect al restructurării activităţilor industriale, sunt principalele explicaţii ale acestei tendinţe. Diferenţele semnificative care existau între statele occidentale, în care au fost aplicate politici mai timpurii de reducere a acestei categorii de emisii şi cele estice, în care consumul de cărbuni energetici constituia o sursă majoră de astfel de emisii, s-au redus, cu mici excepţii. Astfel, Cehia şi Bulgaria, care se aflau în frunte la acest indicator în 1990, au evoluat diferit: prima a reuşit să se apropie de media europeană, pe când cealaltă încă mai are de recuperat. Cantitativ, centrul de greutate al acestor emisii s-a mutat din Europa Centrală (Cehia, Germania, Polonia etc.) spre nord-estul continentului, unde Federaţia Rusă este încă departe de standardele europene.

În sinteză, cantităţile de gaze cu efect de seră, invocate drept una din principalele cauze ale încălzirii climatice globale, au cunoscut o scădere semnificativă în majoritatea statelor europene, cu precădere în estul continentului, în conformitate cu programele europene implementate după ultimele valuri de extindere şi ca efect al dezindustrializării masive [*figura 6*].

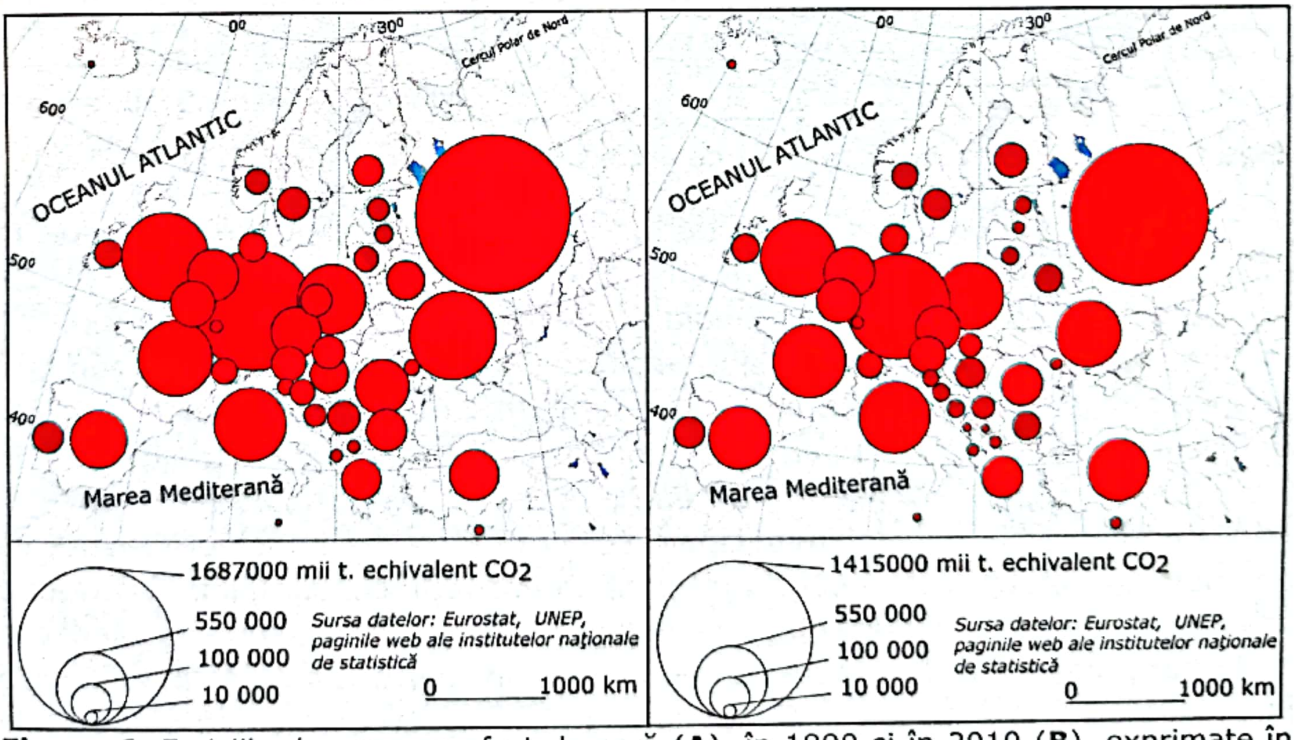


Figura 6. Emisiile de gaze cu efect de seră (**A**), în 1990 şi în 2010 (**B**), exprimate în mii tone echivalent CO_2.

Tipologia evoluţiei emisiilor de gaze cu efect de seră confirmă unele dintre concluziile anterioare. Cea mai masivă restrângere a acestor emisii au

Scanned with OKEN Scanner

înregistrat-o statele est-europene care au cunoscut şi cea mai dramatică restructurare a activităţilor industriale (cele balcanice şi cele baltice). La polul opus, se situează state precum: Federaţia Rusă, Spania, Turcia, Norvegia, Grecia etc., în care s-a manifestat o tendinţă lentă de creştere, până în jurul anului 2008 [*figura 7*].

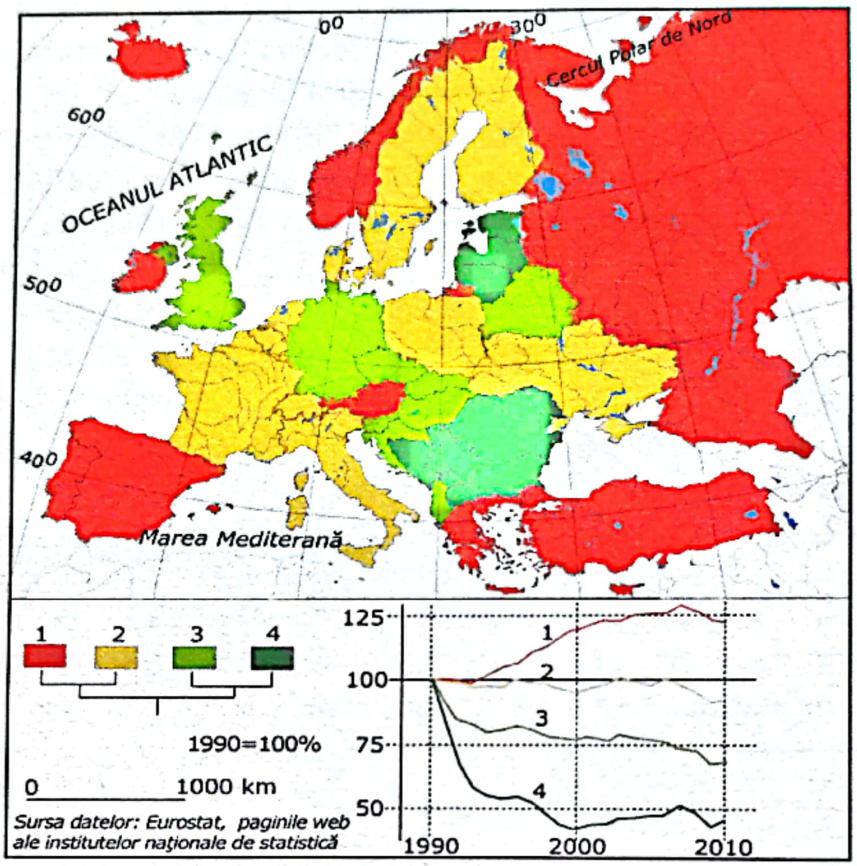


Figura 7. Tipologia evoluţiei emisiilor de gaze cu efect de seră în Europa (1990-2010).

Expunerea populaţiei la poluare, în special a celei urbane, este în strânsă legătură cu particularităţile climatului (cel continental şi cel mediteraneean constituie un mediu mai favorabil expunerii), gradul de aglomerare a populaţiei urbane şi intensitatea activităţilor industriale, corelată cu localizarea acestora (marile aglomeraţii urban-industriale fiind cele mai dezavantajate). Tendinţele generale sunt de scădere, cu excepţia expunerii la O_3 care este în creştere, în majoritatea statelor europene [*figura 8*].

Cantitatea de deşeuri municipale colectate este de multe ori văzută ca un indicator al calităţii vieţii, dar şi al intensităţii consumului. Distribuţia valorilor pare uneori contradictorie, în anul 1995, Bulgaria înregistrând cea mai mare cantitate raportată la populaţie, în parte datorită modului de înregistrare a acestora care nu diferenţia deşeurile menajere de cele industriale în totalitate. Tendinţa generală este mai degrabă una crescătoare, mai ales în statele vestice (cu excepţia notabilă a Germaniei) [*figura 9*].

Cantitatea totală de deşeuri colectate (incluzându-le pe cele industriale etc.) are o distribuţie contradictorie, datorată modului diferit de înregistrare a

acestora dar şi specificului activităţilor economice. Bulgaria şi Finlanda, de exemplu, înregistrează cantităţi mari, rezultate în urma unor activităţi miniere sau a extracţiei rocilor de construcţie. La polul opus, Turcia nu dispune de estimări suficient de credibile, dar unele state precum Elveţia, Norvegia sau Islanda se disting efectiv prin politicile de reducere a cantităţii totale de deşeuri generate. Şi mai utilă ar fi analiza recuperării şi reciclării unor materiale din aceste deşeuri, dar sursele de informaţii în acest sens nu sunt coerente.

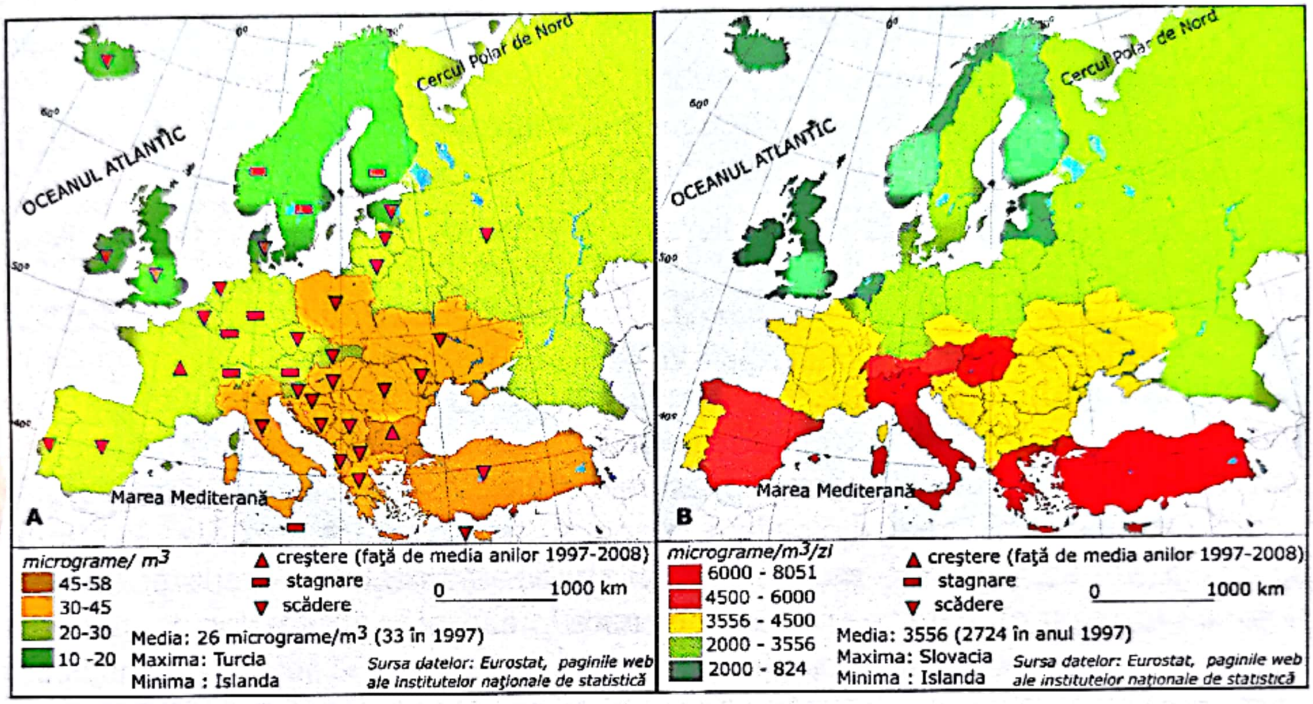


Figura 8. Expunerea populaţiei urbane la poluare în anul 2009 (**A**). Expunerea populaţiei urbane la poluarea cu O_3, în anul 2009 (**B**).

Costurile protecţiei mediului pot atinge, în situaţii particulare, o pondere ridicată din produsul intern brut. La nivel european, alocările pentru acest scop sunt constante în ultimele decenii, dar există diferenţe între statele vestice, unde tendinţele sunt mai degrabă de stagnare sau de scădere şi unele state estice în care s-au înregistrat creşteri semnificative, fie pe fondul aderării la Uniunea Europeană (România, Bulgaria), fie ca urmare a acumulării unor grave probleme de mediu (Federaţia Rusă, Turcia). Specificul activităţilor este de asemenea important, alocările cele mai importante fiind specifice, atât în state puternic industrializate şi dens populate (Olanda, Germania, Italia, Marea Britanie), cât şi în state cu activităţi importante de extracţie a unor resurse (Norvegia).

Investiţiile destinate protecţiei mediului sunt de asemenea în scădere, la nivel continental, ponderea lor în PIB reducându-se semnificativ între 1997 şi 2009. Creşterile cele mai importante se înregistrează tot în unele state est-europene, recent aderate la Uniunea Europeană, dar şi în Marea Britanie, Irlanda sau Grecia [*figura 10*].

Scanned with OKEN Scanner

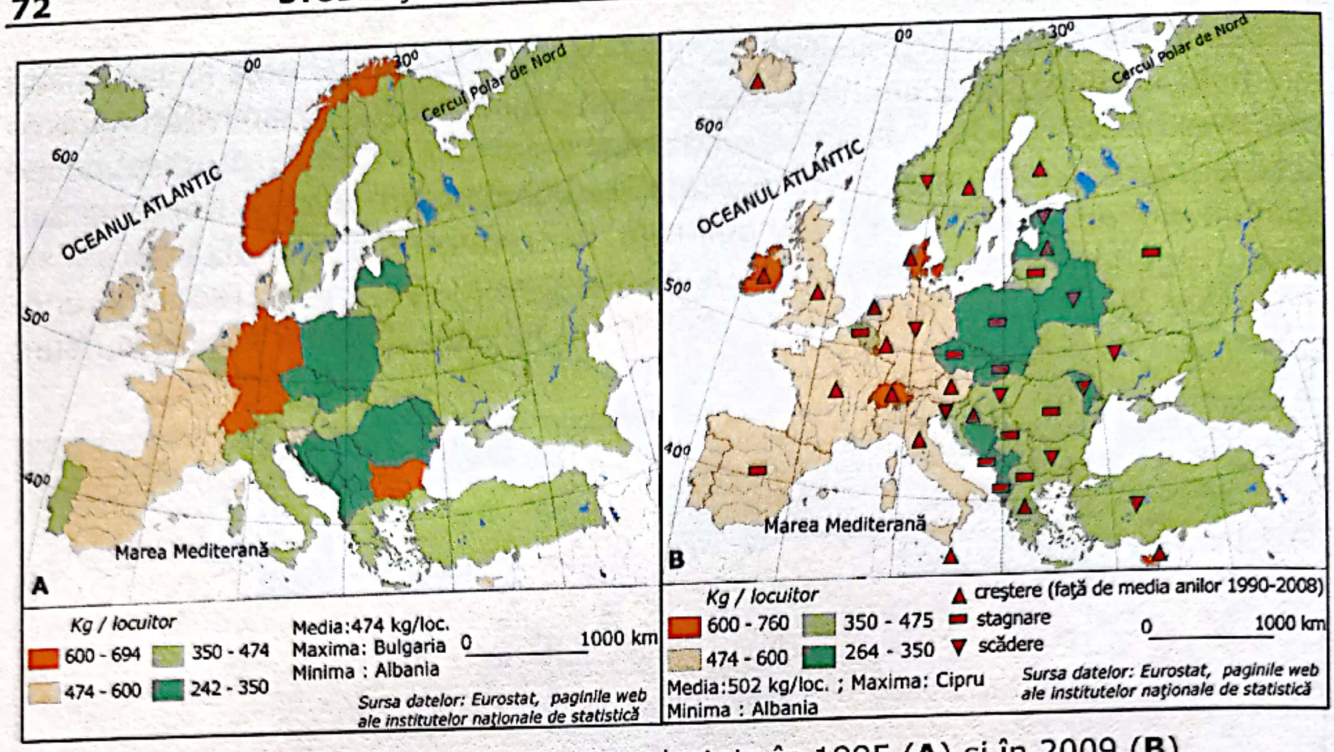


Figura 9. Deşeurile municipale colectate în 1995 (**A**) şi în 2009 (**B**).

Unele investiţii în domeniul protecţiei mediului sunt orientate predilect spre anumite sectoare. Unul din acestea este agricultura, a cărei pondere în totalul cheltuielilor şi investiţiilor în domeniu este în creştere, mai ales în statele cu o agricultură puternic mecanizată şi chimizată. Statele recent aderate la Uniunea Europeană sunt mai puţin antrenate în cadrul programelor de protecţie a mediului şi a spaţiilor agricole.

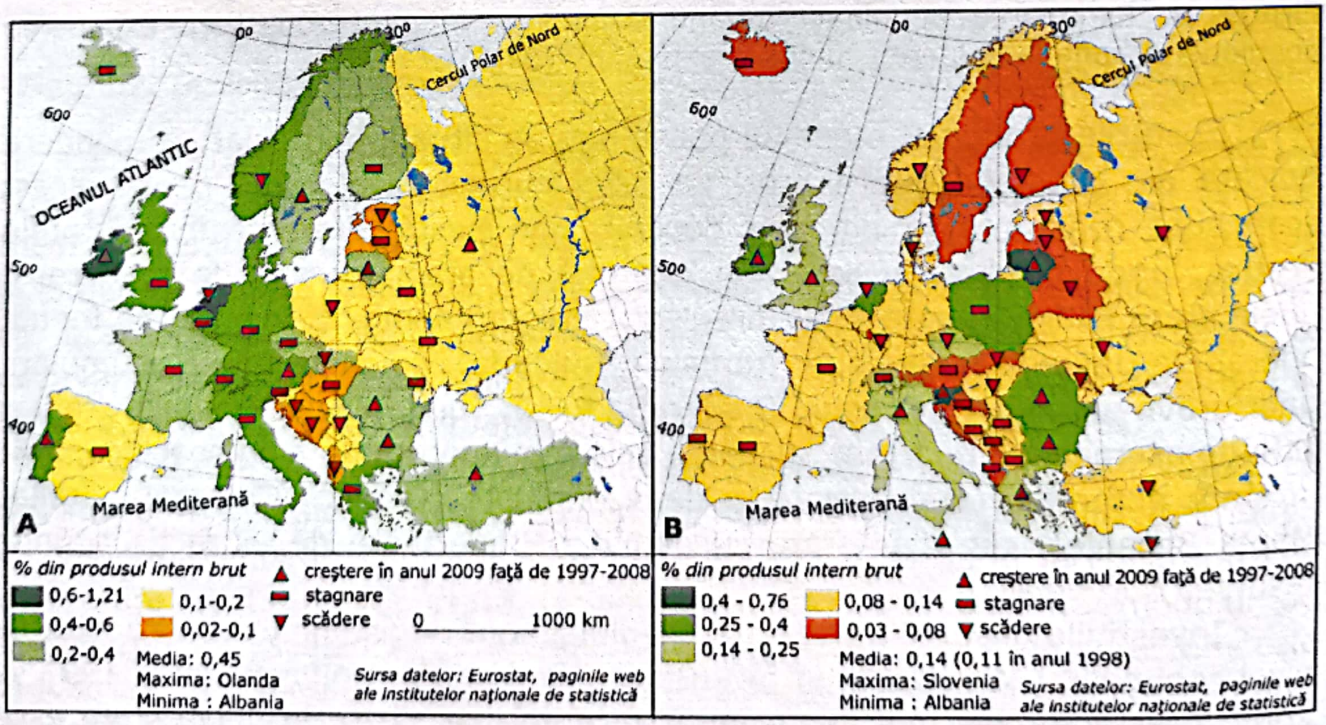


Figura 10. Ponderea cheltuielilor din sectorul public, destinate protecţiei mediului în anul 2009 (**A**). Ponderea investiţiilor destinate protecţiei mediului, raportate la PIB în anul 2009 (**B**).

Scanned with OKEN Scanner

Ponderea maximă a suprafeţelor agricole monitorizate în cadrul programelor de protecţie (conform deciziilor CE 278 din 1992 şi CE 1256 din 1999) este înregistrată în Franţa (43,7 %), valori foarte mari având şi Germania, Olanda, Irlanda etc. În ţările estice această pondere nu depăşeşte 5 % decât în Ungaria, Slovacia, Letonia, Slovenia şi, mai ales în Cehia, care atinge chiar 25 %. Această situaţie nu este datorată neapărat aderării recente a unora dintre aceste state, întrucât şi Grecia prezintă o pondere foarte redusă, iar Spania se distinge şi ea de celelalte state occidentale. Pot fi invocate mai degrabă particularităţile generate de morfologia agrară, de modul de exploatare a terenurilor agricole etc.

O modalitate de colectare a fondurilor destinate protecţiei mediului, sprijinită şi reglementată de organismele comunitare (în unele cazuri mondiale) o constituie taxele specifice. Ponderea acestora în produsul intern brut atinge valori ridicate în state precum Danemarca sau Olanda, cu politici de mediu de lungă durată, dar sunt mai reduse în estul continentului sau în unele state mai mari (Franţa, Spania, Germania) [*figura 11*]. Ponderea lor în formarea PIB este în scădere, pe măsură ce multe probleme specifice au fost remediate. Excepţia o constituie statele care au în derulare programe ample de combatere a efectelor exploatării iraţionale a unor resurse (Estonia şi Bulgaria în primul rând). România se remarcă printr-o pondere mai redusă a acestor taxe în formarea produsului intern brut şi printr-o tendinţă de scădere. Toate aceste tendinţe trebuie însă interpretate ţinând cont de variabilitatea extremă a indicatorului utilizat şi de existenţa unor decalaje însemnate în ceea ce priveşte rezolvarea gravelor probleme de mediu acumulate în timp.

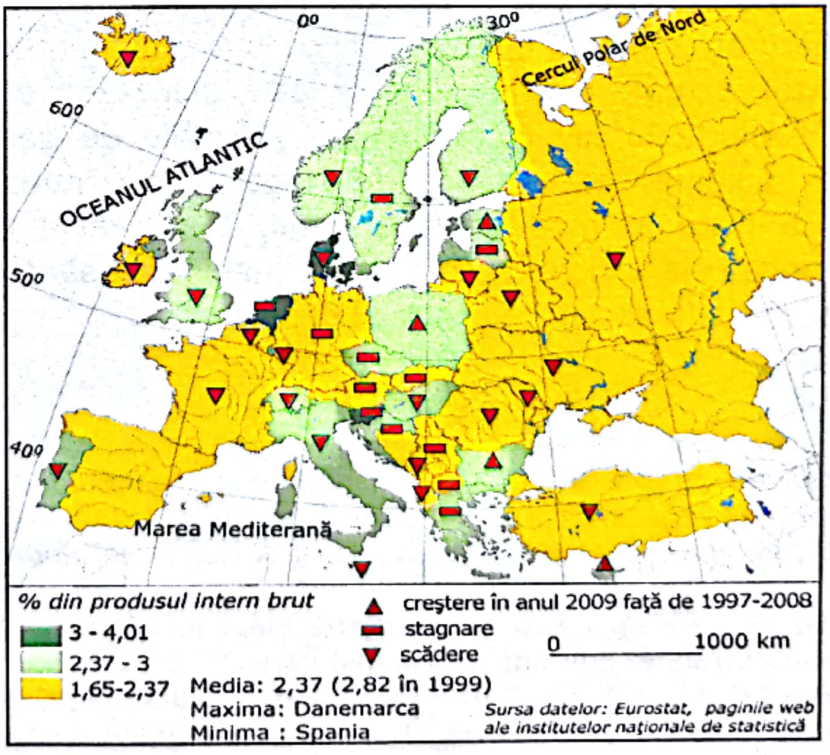


Figura 11. Ponderea taxelor destinate protecţiei mediului în formarea PIB (în %, în anul 2010).

Scanned with OKEN Scanner

CONCLUZII

Urmare a politicilor sectoriale corelate cu necesitatea stringentă de stopare a efectelor nefaste ale exploatării unor resurse asupra mediului sau de ameliorare a durabilităţii altora, inclusiv prin dezvoltarea unor tehnologii alternative capabile să menţină sau chiar să mărească confortul asigurat de economia de piaţă, Europa a cunoscut, în special după 1990, o îmbunătăţire semnificativă a calităţii mediului. Această ameliorare se remarcă în special în ceea ce priveşte emisiile de gaze cu efect de seră, utilizarea unor resurse vitale (apa în primul rând), dar şi în posibilitatea intervenţiei prin măsuri directe, sprijinite de investiţii tot mai mari în direcţia asigurării unui necesar echilibru între societate şi natură.

Se manifestă încă multiple disparităţi la nivel naţional, regional sau local iar, în unele cazuri, ameliorarea indicatorilor specifici se înregistrează doar pe ansamblu, fiind un efect al nivelării unora dintre aceştia, datorită puternicelor contraste înregistrate. Cazul emisiilor de gaze cu efect de seră este, poate, cel mai concludent. Programele europene destinate a produce o diminuare a cantităţilor emise s-au efectuat în primul rând pe seama statelor mai puţin dezvoltate din estul continentului care au trebuit practic să renunţe la cea mai mare parte a „moştenirii" industriale din perioada comunistă, fie prin reconversie (mai rar), fie prin oprirea producţiei (cel mai adesea), însoţită de abandonarea infrastructurii şi crearea unor vaste spaţii de tip „pârloagă industrială". În acelaşi timp, statele occidentale, care oricum şi-au transferat o mare parte din activităţile poluante în terţe state, de pe alte continente cel mai adesea, au înregistrat o stagnare sau o creştere uşoară a acestor emisii, în mare parte datorată creşterii populaţiei şi consumului aferent acesteia.

În contextul actual, considerăm că este necesară o armonizare a tendinţelor de evoluţie la nivel continental, măsurile de genul transferului drepturilor de poluare ascunzând de fapt incapacitatea autorităţilor comunitare de a trata în mod egal cetăţenii. Inegalităţile de mediu sunt puternic corelate cu cele sociale, accesul la un mediu mai sănătos fiind tot mai puternic dependent de o societate echitabil dezvoltată.

BIBLIOGRAFIE

[1] **Deboudt Ph., Houillon V.** (2008). *Populations, vulnérabilités et inégalités écologiques*, p. 3-7. Espace, populations, sociétés, no. 1, Lille.
[2] **Dickinson G., Murphy K.** (1998). *Ecosystems. A functional approach*. Routledge, London, New York.
[3] **Drain Mothré M.** (2001). *L'eau en Méditerrannée*, p. 129-151. In: Moriniaux V. (coord.), La Méditerranné, Editions du Temps, Paris.
[4] **Goudie A., Viles H.** (1997). *The Earth Transformed*. Blackwell, Oxford.
[5] **Johnston R.J.** (editor) (1994). *The Dictionary of Human Geography*, third ed. Blackwell, Oxford.

Scanned with OKEN Scanner

[6] **Leroy P.** (2001). *La sociologie de l'environnement en Europe: Evolution, champs d'action et ambivalences*. Nature-Sciences-Sociétés, 9(1), p. 29-39, EDP Sciences, Toulouse.
[7] **Meyer W.B., Turner B.L.** (1995). *The Earth Transformed: Trends, Trajectories, and Patterns*, p. 302-317. In: Jonhston R.J. (editor), Geographies of Global Change, Blackwell, Oxford.
[8] **Nistor L.** (2009). *Sociologia mediului înconjurător*. Presa Univ. Clujeană, Cluj-Napoca.
[9] **Pigeon P.** (1994). *Ville et environnement*. Nathan, Paris.
[10] **Tabutin D., Thiltgès E.** (1992). *Relations entre croissance démographique et environnement*. Tiers Monde, t. 33, n. 130, Inst. de Démographie, Univ. Catholique de Louvain.
[11] **Ungureanu I.** (2005). *Geografia Mediului*. Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[12] ***Anuarul Statistic al României, INS, seriile 1990-2010, Bucureşti.
[13] ***Rezultatele defintive ale recensământului populaţiei din oct.2011, INS, www.insse.ro, consultate în perioada 1.07-1.09.2013.
[14] ***Population Statistics, Eurostat, http://epp.eurostat.ec.europa.eu, consultată între 1.02-31.08.2012.
[15] ***Programme International de Recherche sur les Intéractions entre la Population, le Développement et l'Envionnement (PRIPODE), UNESCO, Paris, 2007, http://pripode.cicred.org/IMG/pdf_booklet_Pripode, site consultat între 1.02.31.08.2012.
[16] ***European Environmental Agency, Baza de Date şi Hărţi, http://www.eea.europa.eu/data-and-maps, site consultat între 1.02.31.08.2012.
[17] ***United Nations Environment Programme, Annual Report 2012, http://www.unep.org/annualreport/2012/, site consultat între 1.02.31.08.2012.
[18] ***United Nations Developpement Programme, Millenium Developpement Goals, http://www.undp.org/content/undp/en/home/mdgoverview/, site consultat între 1.02.31.08.2012.
[19] ***State of the World 2012: Moving Toward Sustainable Prosperity, Worldwatch Institute, Washington, www.worldwatch.org, site consultat între 1.02.31.08.2012.

Scanned with OKEN Scanner

PARTEA a III-a

STUDIUL RELAŢIILOR DE INTERDEPENDENŢĂ ALE SISTEMELOR GEOGRAFICE ÎN CONTEXT LOCAL, REGIONAL ŞI CONTINENTAL

CAPITOLUL V

DINAMICI RECENTE (DUPĂ 1990) ALE SUPRAFEŢELOR DE PĂDURI DIN ROMÂNIA

RUSU EUGEN, DIANA-ELENA BOBRIC

CAPITOLUL VI

SRTS 2012 – PROBLEME ACTUALE PRIVIND DIAGNOSTICAREA ŞI ÎNCADRAREA TAXONOMICĂ A SOLURILOR ROMÂNIEI

RUSU CONSTANTIN, BULGARIU DUMITRU, PÎRNĂU RADU GABRIEL, VASILINIUC IONUŢ

CAPITOLUL VII

CONSIDERAŢII PRIVIND NECESITATEA ACTUALIZĂRII ŞI COMPATIBILIZĂRII METODELOR DE ANALIZĂ A SOLURILOR UTILIZATE ÎN ROMÂNIA (PARTEA I)

BULGARIU DUMITRU, LAURA BULGARIU, RUSU CONSTANTIN

CAPITOLUL VIII

CONSIDERAŢII PRIVIND ANALIZA CARBONAŢILOR DIN SOLURI

BULGARIU DUMITRU, ANDREEA AURELIA SCARLAT, LAURA BULGARIU, AŞTEFANEI DAN, CIOBANU ŞTEFAN CODRUŢ

CAPITOLUL IX

ESTIMAREA CONTAMINĂRII CU ARSEN A UNOR SEDIMENTE LITORALE DE LA MAREA NEAGRĂ

CRISTINA OANA STAN, IULIANA BULIGA

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL V

DINAMICI RECENTE (DUPĂ 1989) ALE SUPRAFEŢELOR DE PĂDURI DIN ROMÂNIA

Eugen RUSU[1,2], **Elena-Diana BOBRIC**[2]

[1]Academia Romana, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, Nr. 8, Iaşi, RO-700505; e-mail: *ruseug552003@yahoo.fr*
[2]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, no. 20A, 700505, Iaşi

I. Introducere
II. Materiale şi metode
III. Rezultate şi discuţii
IV. Concluzii
Bibliografie

RECENT DYNAMICS (AFTER 1989) OF ROMANIAN FORESTS SURFACES

Recent changes to the spatial dimension of territories occupied by forests, by continuing to reduce forest areas in some parts of the country and their growth in other areas, have led to significant changes in land use. Other changes occurred in the forest structure and composition, the forest being dynamic spaces with different functions, affecting so the health and vitality of the forest environment. In these circumstances, a proper management of changes occurring throughout the forest and the adoption of principles and sustainable forest management activities, adapted to the new realities are necessary. The last National Forest Inventory, conducted from 2008 to 2012, shows some statistical data of forest areas that surprise us in a much better situation – in the country – than we expected. Thus, the percentage of forest cover of the country has achieved in 2012 the value of 29.56% and the surface of forests was 7.046 million ha. Increasing forest cover Romania's script is obvious, but there were also many cases of legal and illegal exploitation of childbearing parquet optimum exploitation. Many forests well completed under the forest or grove stages were replaced by spaces remaining natural regeneration. The general perception is not related to the statistical growth of forest areas, which is a reality, but the bare slops forests or stands tinned. To these are added and exploitation of selective species of high economic value (oak, cherry, beech and coniferous), which can generate processes of change in the patterns of species in forests (proliferation lime and hornbeam in deciduous forests in the hilly and plateau, or replacing conifers with beech in mixed mountain forests.

Key words: *soil resources; lithological substratum; mountain soils.*

INTRODUCERE

În ultimii ani, mai multe organizaţii non-guvernamentale, printre care WWF şi Green Peace, precum şi numeroşi reprezentanţi ai societăţii civile,

Scanned with OKEN Scanner

mass media şi membri ai puterii legislative şi executive, au semnalat situaţiile indezirabile privind starea pădurilor României. Au fost prezentate în cifre şi imagini numeroase cazuri de exploatări ilegale de arbori şi păduri, retrocedări frauduloase de terenuri împădurite şi chiar cazuri de revendicări suspecte de terenuri forestiere. Realitatea din teren confirmă tăierile rase şi brăcuirea pădurilor ţării. În acest context a fost efectuat un Inventar Forestier Naţional, între 2008 şi 20012, cu date statistice care vin să contrazică situaţia generalizată la nivelul României, de scădere a suprafeţelor de pădure. În accepţiunea Inventarului forestier naţional (IFN) sunt considerate **păduri**:

a) *Terenuri acoperite cu arbori*: terenurile cu o suprafaţă mai mare de 0,5 hectare acoperite cu arbori, care trebuie să atingă înălţimea minimă de 5 metri la maturitate în condiţii normale de vegetaţie (cu excepţia jnepenişurilor şi aninişurilor de anin verde), cu indicele de acoperire al coronamentului mai mare de 10 % şi lăţimea mai mare de 20 m. Include terenurile împădurite sau cu regenerări naturale tinere.

b) *Terenuri destinate împăduririi*: terenurile temporar goale rezultate în urma tăierilor rase şi a tăierilor ilegale, a dezastrelor naturale etc.

c) *Alte terenuri goale*: drumurile forestiere, liniile parcelare şi alte terenuri cu destinaţie forestieră goale.

Noţiunea de **pădure**, astfel definită, include atât terenurile din fondul forestier naţional (terenurile incluse legal în amenajamentele silvice), cât şi terenurile din vegetaţia forestieră din afara fondului forestier naţional care îndeplinesc condiţiile de mai sus. Nu include terenurile utilizate preponderent în scopuri agricole [*IFN, 2012*].

II. MATERIALE ŞI METODE

Analiza datelor statistice a fost realizată utilizând metoda regresiei multiple. Procesul de cartografiere s-a bazat pe integrarea datelor din Corine Land Cover Seam less Vector (2000, 2006, 2012) în geometria comunală din 2011.

III. REZULTATE ŞI DISCUŢII

Analiza efectuată pune în contradicţie situaţia reală din teren cu datele ultimului Inventar Forestier Naţional.

Conform datelor publicate de RNP în Raportul SILV1, suprafaţă pădurilor României era în 2010 de 6,515 mil. ha, ceea ce reprezintă cca 27,3 % din teritoriul naţional [*tabelele 1-7; figurile 1; 2*]. La nivel european, România este pe locul 13 la suprafeţele ocupate cu păduri, dar sub media europeană de acoperire forestieră, de 32 %. Cele mai mari procentaje de împădurire le deţin Finlanda cu 73 %, Suedia cu 69 %, Slovenia cu 62 % şi Rusia cu 49 %. Suprafaţa de pădure care revine unui locuitor în România, este de 0,33 ha, cu

Scanned with OKEN Scanner

mult sub media ţărilor bine împădurite: Rusia cu 5,7 ha/loc., Finlanda cu 4,4 ha/loc., Suedia cu 3,1 ha/loc. şi Norvegia cu 2,5 ha/loc. Este foarte probabil ca acest indicator să depăşească valoarea europeană în viitorul apropiat, având în vedere tendinţa de scădere a numărului de locuitori ai României. Suprafaţa ocupată strict de păduri în 2010, era de 6,354 mil. ha, restul de 161.000 ha, reprezentând alte suprafeţe aparţinând fondului forestier naţional. După o scădere a suprafeţelor împădurite înregistrată între anii 1990 şi 2000, a urmat un uşor reviriment în ultimul deceniu, cu o creştere apreciată de FAO la peste 30.000 ha pe an între 2005 şi 2010 [*Rusu E., 2012*].

Tabelul 1. Evoluţia suprafeţelor de pădure ale României în ultimii 25 de ani (sursa datelor: INS, IFN).

Anul	1990	1995	2000	2005	2010	2015
Mii ha	6.371	6.282	6.366	6.391	6.515	6.900

În 2015, situaţia pe judeţe relevă diferenţieri majore în ceea ce priveşte suprafeţele ocupate de păduri. Cel mai mari suprafeţe (peste 250.000 ha) pe judeţe sunt în: Suceava, Caraş-Severin, Hunedoara, Argeş, Bacău, Vâlcea şi Neamţ. La polul opus se situează o serie de judeţe cu suprafeţe foarte mici de pădure (sub 40.000 ha): Călăraşi, Ilfov, Ialomiţa, Teleorman, Constanţa, Brăila şi Galaţi [*tabelele 1-7; figurile 1-2*].

Tabelul 2. Judeţele cu cele mai mari suprafeţe de pădure, 2012 (sursa datelor: INS).

Judeţul	SV	CS	HD	AG	BC	VL	MM
Mii ha	435	389	309	276	271	268	263

Procentual, cel mai împădurit judeţ este tot Suceava, cu 51 % din teritoriu acoperit de păduri, urmat de alte judeţe, cu procente de peste 40 %, care au o componentă montană importantă în suprafaţă (Vâlcea, Caraş-Severin, Gorj, Neamţ, Covasna, Hunedoara).

Tabelul 3. Judeţele cu cele mai mici suprafeţe de pădure, 2012 (sursa datelor: INS).

Judeţul	CL	IF	IL	BR	TR	GL	CT
Mii ha	21	25	25	27	28	36	39

Judeţele situate în zone de câmpie au şi cele mai scăzute procentaje de spaţii împădurite, sub 10 % din suprafaţa totală (Călăraşi, Constanţa, Teleorman, Brăila, Ialomiţa, Galaţi şi Olt), deoarece pădurile au fost înlocuite prin alte folosinţe, în special cea agricolă.

Tabelul 4. Judeţele cu cele mai mari suprafeţe de pădure (%), 2012 (sursa datelor: INS).

Judeţul	SV	VL	CS	GJ	NT	CV	HD
%	51	47	46	44	44	43	43

Ultimul Inventar Forestier Naţional, realizat din 2008 până în 2012, prezintă nişte date statistice ale suprafeţelor forestiere, care ne surprind

Scanned with OKEN Scanner

printr-o situaţie mult mai bună – la nivelul ţării – decât ne-am fi aşteptat [*figura 1*]. Astfel, procentul de acoperire cu pădure din suprafaţa ţării a atins în 2012, valoarea de 29,56 %, iar suprafaţa pădurilor era de 7,046 mil. ha. Creşterea este semnificativă faţă de valoarea de 27,3 %, la procentul de acoperire cu pădure înregistrată de RNP pentru 2010, şi de 6,515 mil. ha pentru suprafaţa pădurilor. Cum a fost posibilă această creştere spectaculoasă, pe fondul unor tăieri legale şi ilegale fără precedent înregistrate în perioada de după 1989.

Tabelul 5. Judeţele cu cele mai mici suprafeţe de pădure (%), 2012 (sursa datelor: INS).

Judeţul	CL	CT	TR	BR	IL	GL	OT
%	4,2	5	5	5,4	5,8	8,1	9,5

Din suprafaţa pădurilor, terenurile acoperite cu arbori reprezintă 6.900.962 mil. ha, iar terenurile goale (care nu conţin date despre arbori), 145.094 ha. Creşterea suprafeţelor cu păduri este evidentă în viziune statistică, deoarece au rămas incluse la păduri suprafeţele de cca 300.000 ha tăiate ras după retrocedarea unor mari suprafeţe în proprietate privată. Sunt suprafeţe încadrate majoritar în grupa de vârstă 0-20 ani şi mai puţin între 20-40 de ani [*Tobescu C., 2015*].

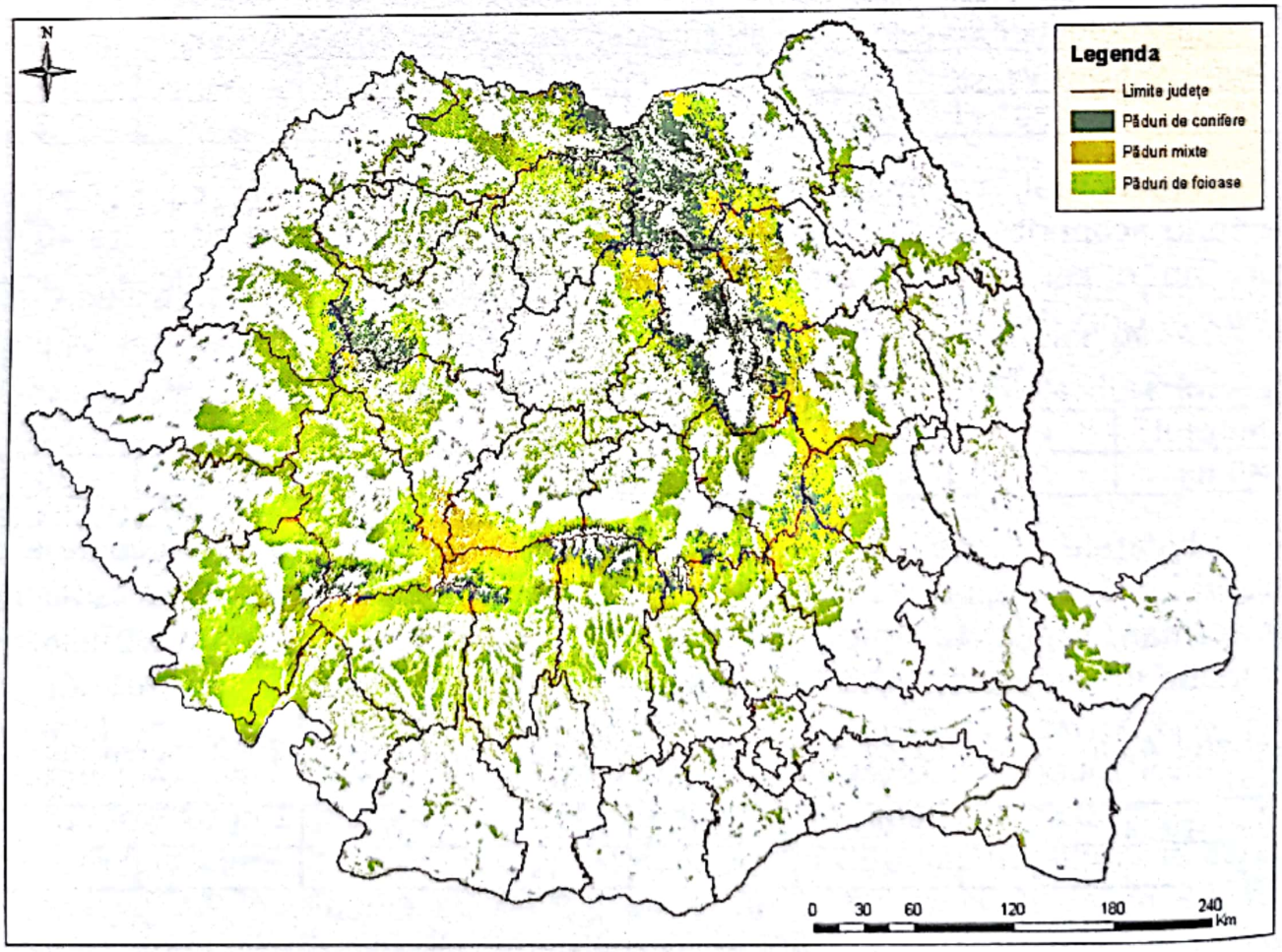


Figura 1. Repartiţia spaţială a pădurilor României (sursa: *Corine Land Cover, 2012*).

Scanned with OKEN Scanner

La aceste păduri tinere, aflate în marea lor majoritate în stadiile de desiş, nuieliş, prăjiniş şi păriş, se adaugă peste 150.000 ha de păşuni împădurite, incluse recent în fondul forestier. Suprafeţe importante de păşuni au fost împădurite prin invadare naturală cu specii de arbori sau arbuşti, de multe ori doar cu o valoare economică apreciabilă în domeniul terapeutic (salvia, cătina) sau melifer (salcâmul).

Acest proces a fost posibil mai ales datorită scăderii interesului rural faţă de zootehnia tradiţională şi abandonarea utilizării pastorale a păşunilor, care au fost lăsate într-un proces de evoluţie naturală. Au fost frecvente şi cazurile de abandonare şi sălbăticire a livezilor retrocedate, care au fost invadate şi de specii invazive de arbori şi arbuşti. Aceste noi spaţii împădurite nu prezintă interes economic deosebit, în schimb au valoare ecologică prin stabilizarea solurilor afectate de procese de degradare prin ravinare şi alunecări de teren.

Tabelul 6. Proporţia gradului de împădurire pe judeţe, 2015 (%). Sursa: INS.

Nr. crt.	Judeţul	Gradul de împădurire (%)	Nr. crt.	Judeţul	Gradul de împădurire (%)
1	Alba	33,2	22	Hunedoara	43,8
2	Arad	26,2	23	Ialomiţa	5,8
3	Argeş	41	24	Iaşi	17,7
4	Bacău	40,3	25	Ilfov-Bucureşti	14,4
5	Bihor	25,9	26	Maramureş	41,7
6	Bistriţa-Năsăud	35,4	27	Mehedinţi	29,6
7	Botoşani	11,2	28	Mureş	31,0
8	Braşov	35,4	29	Neamţ	44,1
9	Brăila	5,4	30	Olt	9,5
10	Buzău	25,9	31	Prahova	31,4
11	Caraş-Severin	45,7	32	Satu Mare	15,4
12	Călăraşi	4,2	33	Sălaj	24,7
13	Cluj	22,9	34	Sibiu	34,3
14	Constanţa	5,0	35	Suceava	50,9
15	Covasna	43,6	36	Teleorman	5,0
16	Dâmboviţa	29,2	37	Timiş	11,6
17	Dolj	11,2	38	Tulcea	12,0
18	Galaţi	8,1	39	Vaslui	13,3
19	Giurgiu	10,8	40	Vâlcea	47
20	Gorj	44,4	41	Vrancea	37,8
21	Harghita	34,9			

Creşterea scriptică a suprafeţelor împădurite ale României este evidentă, dar au existat şi numeroase situaţii de exploatare legală şi ilegală a unor parchete aflate la vârsta optimă de exploatare. Numeroase păduri bine încheiate, aflate în stadiu de codru sau crâng, au fost înlocuite de spaţii rămase în regenerare naturală. Percepţia generală nu se raportează la creşterea statistică a suprafeţelor de pădure, care este o realitate, ci la versanţii dezgoliţi de păduri sau la arboretele brăcuite. La acestea se adaugă

Scanned with OKEN Scanner

şi exploatarea selectivă a unor specii de valoare economică ridicată (stejar, cireş, fag şi răşinoase), care pot genera procese de modificare a structurii pe specii a unor păduri (teizarea şi carpinizarea pădurilor de foioase din zonele deluroase şi de podiş sau înlocuirea răşinoaselor cu fag în pădurile montane de amestec). Înainte de 1989, volumul de lemn recoltat a fluctuat în jurul unei valori medii de 25 mil. m^3. Exploatările forestiere erau impuse de planificările economiei socialiste, dar erau totuşi realizate prin recoltarea lemnului din parchetele ajunse la vârsta optimă de exploatare. Exploatările se realizau în tratament de tăiere rasă şi erau urmate de curăţiri, degajări şi de igienizarea şi plantarea spaţiilor despădurite. Lucrările din economia forestieră socialistă erau executate cu mijloace tehnice mai puţin performante şi antrenau o forţă de muncă numeroasă şi o reţea de transporturi care drena materialul lemnos spre numeroasele unităţi de producţie industrială şi spre export.

Tabelul 7. Situaţia tăierilor (mii m^3) şi a plantărilor (ha) pe judeţe între 2002 şi 2011
Sursa: INS.

Nr. crt.	Judeţul	Tăieri mii m^3	Plantări ha	Nr. crt.	Judeţul	Tăieri mii m^3	Plantări ha
1	Alba	3738	3092	22	Hunedoara	3702	2553
2	Arad	4378	2917	23	Ialomiţa	1223	2862
3	Argeş	4729	2137	24	Iaşi	2355	2135
4	Bacău	6683	2957	25	Ilfov-Bucureşti	660	274
5	Bihor	3896	1726	26	Maramureş	5610	4909
6	Bistriţa-Năsăud	4112	3138	27	Mehedinţi	1819	1443
7	Botoşani	1010	2131	28	Mureş	5587	4070
8	Braşov	4635	2482	29	Neamţ	8339	2517
9	Brăila	860	5808	30	Olt	1043	3255
10	Buzău	2978	816	31	Prahova	3007	1590
11	Caraş-Severin	6098	2828	32	Satu Mare	1845	1371
12	Călăraşi	1040	3302	33	Sălaj	1002	615
13	Cluj	1945	2692	34	Sibiu	4023	4599
14	Constanţa	594	5716	35	Suceava	10073	12332
15	Covasna	3684	4044	36	Teleorman	543	1955
16	Dâmboviţa	2359	952	37	Timiş	3578	1895
17	Dolj	1722	7410	38	Tulcea	1722	7410
18	Galaţi	640	3012	39	Vaslui	1820	2535
19	Giurgiu	1137	1346	40	Vâlcea	3449	2135
20	Gorj	3652	1986	41	Vrancea	3466	1805
21	Harghita	5450	8497				

Volumul de lemn exploatat în perioada dinainte de 1989 reprezenta peste 75 % din posibilitatea pădurii, iar cantitatea de lemn extras nu a depăşit niciodată creşterea anuală a pădurii [*figura 2*]. Industria de prelucrare a lemnului a început să capete contur la începutul sec. XX, iar la apogeul producţiei din anii '80, România ajunsese pe locul 20 în lume cu o producţie destinată exportului în procentaj de peste 75 %.

Scanned with OKEN Scanner

După 1989, situaţia s-a schimbat dramatic în administrarea, gestionarea şi valorificarea pădurilor româneşti. Cele trei etape ale aplicării legii fondului funciar din 1991, 2000 şi 2005 au dus la apariţia a peste 830.000 de proprietari, din care doar 2000 reprezintă mari proprietăţi. Peste 51 % din suprafaţa totală a pădurilor, respectiv cca. 3,5 mil. ha, sunt reprezentate de proprietăţile private. Ca şi în cazul terenurilor agricole, retrocedările pădurilor au condus la o fragmentare fără precedent a suprafeţelor de păduri private. Din 2005 există obligativitatea ca toate suprafeţele de pădure să fie administrate prin ocoale silvice, dar încă există peste 450.000 ha care nu sunt administrate.

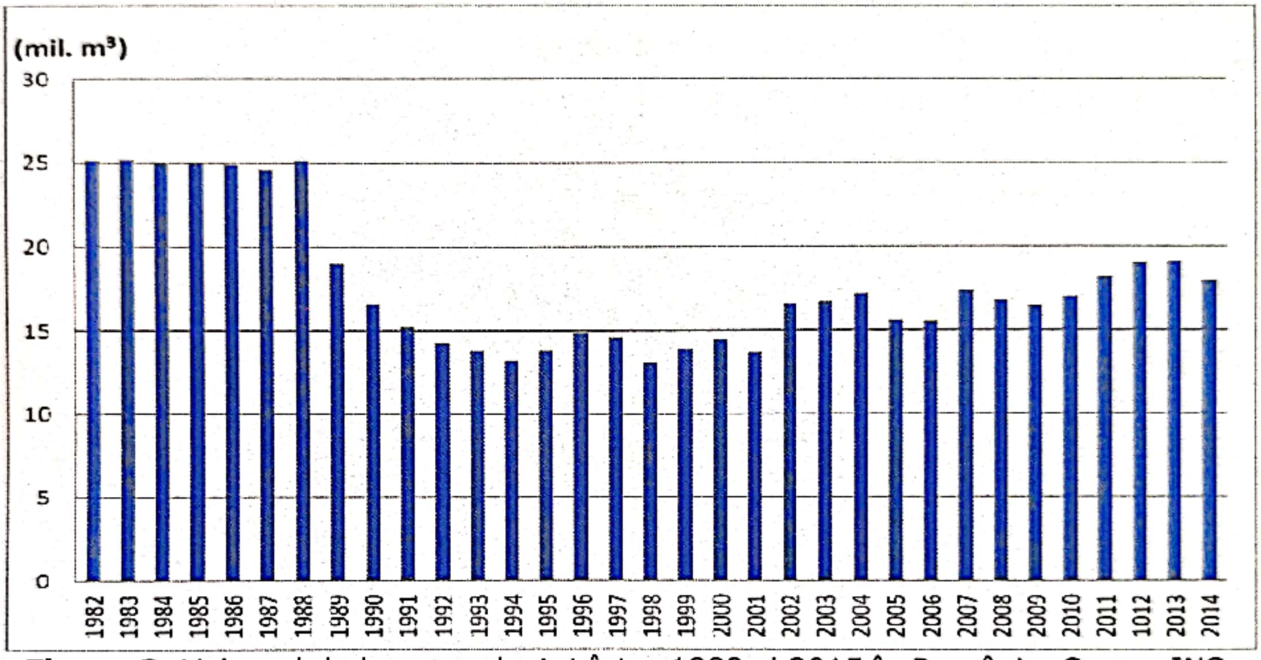


Figura 2. Volumul de lemn exploatat între 1982 şi 2015 în România. Sursa: INS.

În primii ani după 1989, în condiţiile unei tranziţii mai mult decât permisive, cu un vid de autoritate şi o legislaţie tolerantă, administrarea şi gestionarea fondului forestier au fost deficitare. La nivelul întregii ţări volumul de lemn exploatat a cunoscut o diminuare masivă, dar tăierile ilegale au proliferat. Cea mai mare parte a unităţilor de prelucrare a lemnului au fost închise, cererea internă de lemn s-a redus dramatic şi volumul de lemn exploatat s-a diminuat în medie cu cca. 40 %. După 1989, volumul de lemn recoltat a oscilat uşor în jurul valorii de 15 mil. m^3. La nivel naţional, volumul de lemn exploatat reprezintă cca. 50 % din posibilitatea pădurii, oferită de creşterea anuală a masei lemnoase. Conform Eurostat, este o valoare bună, situată sub media Uniunii Europene, care se cifrează la 60 % şi doar câteva ţări europene sunt situate sub procentul României: Cipru (16 %), Italia (26 %), Danemarca (35 %), Luxemburg (38 %), Bulgaria (41 %) şi Slovenia (44 %) [*Tobescu C., 2015*].

Valorile furnizate de INS pentru volumul de lemn recoltat după 1989 se referă la exploatările legale de lemn. Situaţia suprafeţelor şi volumului

Scanned with OKEN Scanner

tăierilor ilegale este dificil de apreciat din lipsa unor date precise asupra amplorii acestui fenomen. Un inventar realizat în anii 2001-2002 privind suprafeţele sub 1 ha retrocedate în urma legii 18/1991, menţionează o cifră de referinţă de cca. 300.000 ha tăiate ras sau brăcuite. În concordanţă cu această cifră, Curtea de Conturi a avansat valoarea de 80 mil. m^3 recoltaţi ilegal în perioada 1990–2012. IFN-ul efectuat în perioada 2008-2012 s-a derulat în două cicluri. În urma măsurătorilor, volumul total de lemn exploatat în medie între ciclul I şi ciclul II a fost de cca. 26 mil. m^3. Volumul exploatat legal a fost de cca. 18 mil. m^3. Diferenţa de 8 mil. m^3 este reprezentată de tăieri ilegale, dar şi de lemn mort, eliminat din circuitul productiv. Este dificil de estimat care este volumul de lemn mort şi la ce volum se ridică tăierile ilegale. Volumul de lemn mort la ha. depinde de mai mulţi factori: stadiul de dezvoltare şi vârsta pădurii, structura pe specii, panta versanţilor, vântul etc.

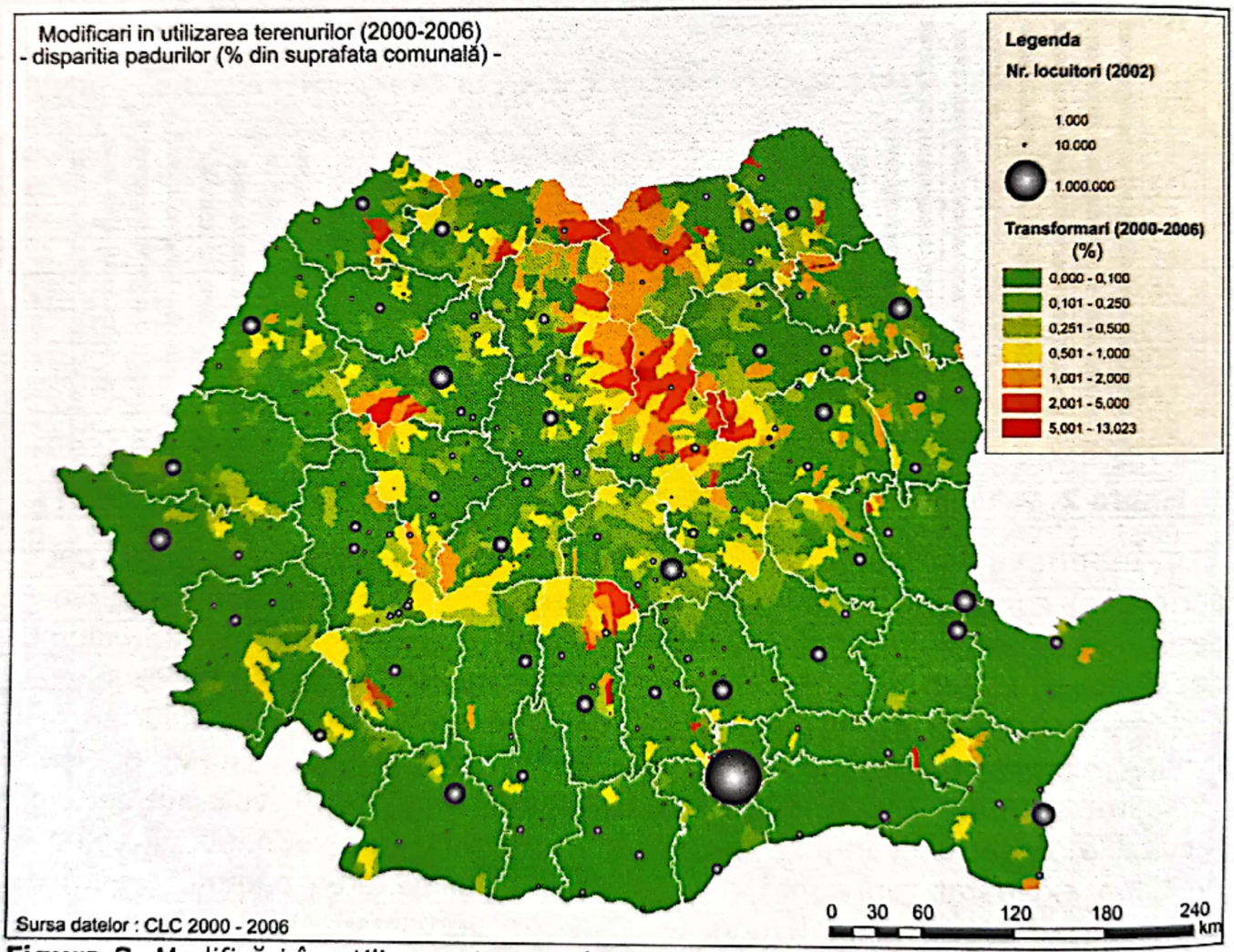


Figura 3. Modificări în utilizarea terenurilor (2000-2006) – dispariţia pădurilor (% din suprafaţa comunală).

Statistica furnizată de ultimul Inventar Forestier Naţional, în urma analizei datelor referitoare la evoluţia suprafeţelor forestiere ale României pentru intervalul 2008-2013, indică o serie de rezultate care au fost contestate de Green Peace România şi de alte organisme internaţionale

Scanned with OKEN Scanner

(Environmental Investigation Agency). Există diferenţe mari de evaluare şi între Institutul Naţional de Statistică şi Inventarul Forestier Naţional. Remarcăm şi situaţiile confuze care creează ambiguităţi de evaluare în urma utilizării termenilor de Suprafaţa fondului forestier, Suprafaţa pădurilor şi Suprafaţa acoperită cu vegetaţie forestieră. Toate datele statistice furnizate de Inventarul Forestier Naţional indică o situaţie foarte bună a pădurilor României, aspect care rămâne cel puţin discutabil în faţa realităţilor din teren.

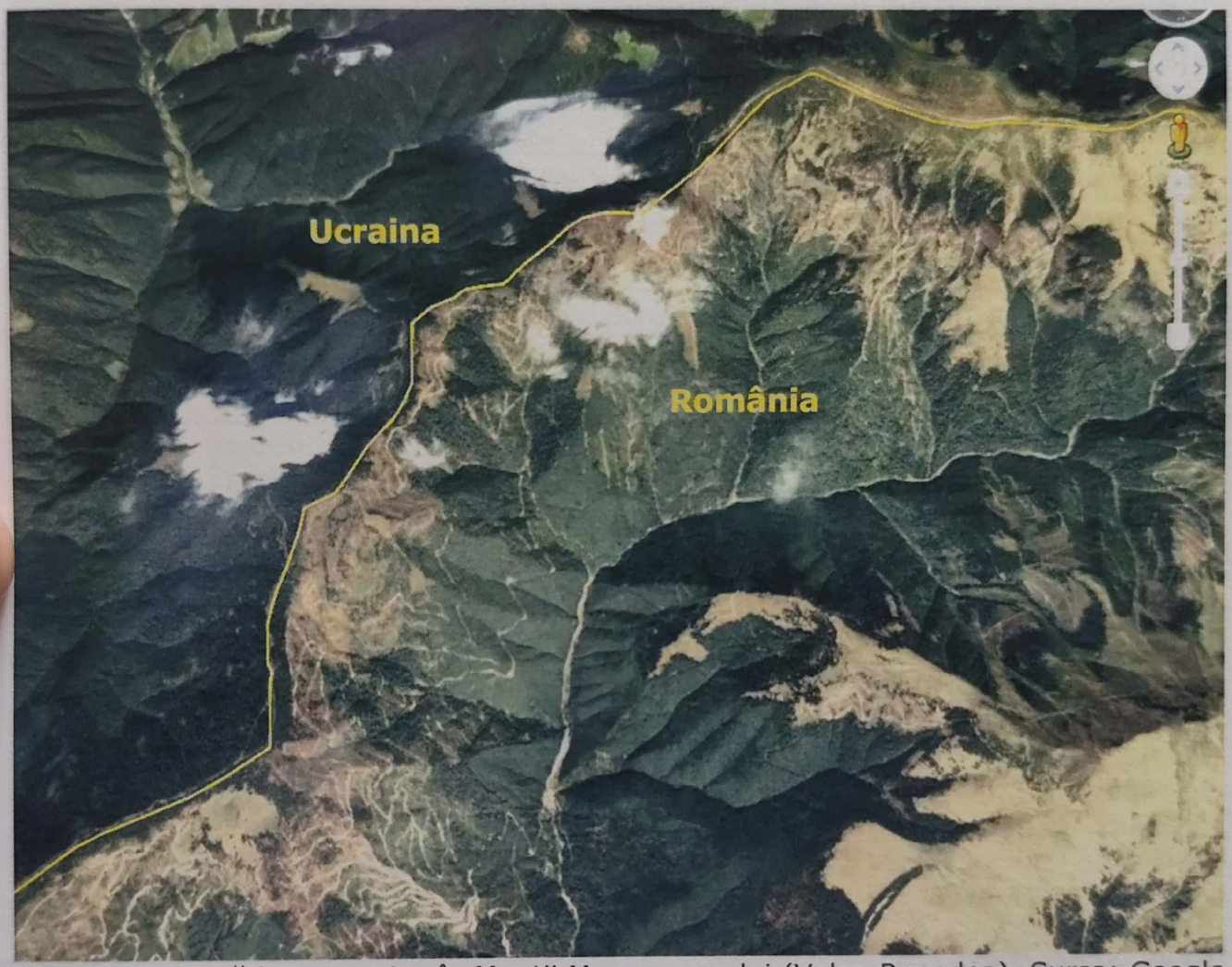


Figura 4. Despăduriri masive în Munţii Maramureşului (Valea Repedea). Sursa: Google Earth.

CONCLUZII

Statisticile publicate de IFN sunt discutabile. Se afirmă că în România nu există defrişări de păduri, dar au existat numeroase cazuri în care, după tăierea rasă, s-a schimbat destinaţia de utilizare silvică a terenurilor (pădurea Băneasa, pădurea Trivale, la Predeal, Sinaia etc.). Conform IFN, pădurile nu dispar, ci se transformă dintr-o clasă de vârstă în alta, respectiv din clasele 5,6 în clasa 1. Pădurea din clasa 1 va ajunge la regimul de codru sau crâng în multe zeci de ani. Nu mai este o pădure, ci un teren în curs de regenerare, de cele mai multe ori, naturală. Aceste terenuri în curs de regenerare nu mai pot

Scanned with OKEN Scanner

furniza resursele clasice ale pădurii şi nici nu mai pot asigura funcţia de protecţie şi cea socială decât după multe zeci de ani. Diferenţele enorme dintre datele statistice forestiere centralizate de INS şi cele prezentate de IFN pun sub semnul întrebării corectitudinea investigării principalilor indicatori până la efectuarea ultimului Inventar Forestier Naţional. Această investigaţie, realizată pe baza unei metodologii moderne, pune în evidenţă o realitate mult mai bună în domeniul forestier. Există totuşi unele semne de întrebare privind valorile superlative ale unor indicatori.

Indicatori	INS	IFN
Suprafaţa pădurilor (mil. ha)	6,5	6,9
Alte terenuri cu vegetaţie forestieră (mil. ha)	-	0,093
Suprafaţa totală a vegetaţiei forestiere (mil. ha)	-	6,99
Terenuri cu arbori dinafara pădurii (mil. ha)	-	0,65
Volumul de lemn pe picior (mld. m^3)	1,4	2,29
Volum mediu (m^3/ha)	220	322
Creşterea totală a pădurii (mil. m^3)	32	54
Creşterea medie a pădurii (m^3/an/ha)	5,4	7,8

BIBLIOGRAFIE

[1] **Ivanov C.** (2013). *Mic ghid al furtului de lemn – cum se maschează tăierile ilegale din păduri* , 17 noiembrie 2013, Hotnews.ro.
[2] **Galochet M.** (coord.) (2006). *La forêt, ressource et patrimoine*. Ed. Ellipses, Paris.
[3] **Rădulescu Dobrogea N.** (2008). *Fără avize, vile în locul brazilor la Predeal*, 06.03 2008, Jurnalul.ro.
[4] **Rusu E.** (2012). *Geografia pădurilor*. Editura Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[5] **Tobescu C.** (2015). *Inventarul Forestier Naţional - Cum se vede pădurea de după copaci.* Fordaq.
[6] Gândul info. - *Pădurea Băneasa, mâncată de conace*, reportaj 22 ianuarie 2009.
[7] *** Inventarul Forestier Naţional – Rezultate IFN, ciclul I, 2008 – 2012.
[8] www.fao.org
[9] www.greenfacts.org
[10] www.prosilvaeurope.com
[11] FAO, 2011 – *Situation des forêts du monde*, Rome.
[12] FAO, 2010 – *Evaluation des ressources forestières mondiales*, Rome.
[13] FOREST EUROPE, 2012 – *State of Europe's Forests* 2011, UNECE & FAO.
[14] UNASILVA, 2009 – *Adaptation au changement climatique*, Rome.
[15] INS – *Activitatea din silvicultură în 2010*. Comunicat de presă nr. 110/31 mai 2011.
[16] RNP – *Starea pădurilor* 2010, Raport SILV 1.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI

SRTS 2012 – PROBLEME ACTUALE PRIVIND DIAGNOSTICAREA ŞI ÎNCADRAREA TAXONOMICĂ A SOLURILOR ROMÂNIEI

Constantin RUSU[1,2], Dumitru BULGARIU[1,2], Radu Gabriel PÎRNĂU[1], Ionuţ VASILINIUC[2]

[1]Academia Romana, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, Nr. 8, Iaşi, RO-700505; e-mail: *viorelrusu69@uaic.ro*
[2]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, no. 20A, 700505, Iaşi

I. Introducere
II. Cerinţe ale unui sistem naţional de taxonomie a solurilor
III. Oportunitatea completării / reconsiderării unora dintre criteriile de diagnoză şi încadrare taxonomică prevăzute de SRTS 2012
III.1. Definirea conceptului de „strat antropogenetic" în locul celui de „orizont" în descrierea morfologică a Tehnosolurilor
III.2. Definirea „orizontului A slab conturat" pentru tipul Tehnosol
III.3. Redefinirea orizontului A hortic (Aho)
III.4. Definirea caracterelor allofanic şi neallofanic în cadrul proprietăţilor andice
III.5. Eliminarea subtipului calcaric de la Faeoziomuri
IV. Necesitatea (re)introducerii de noi clase, tipuri şi subtipuri de sol
IV.1. Necesitatea introducerii clasei Arenisoluri
IV.2. Reintroducerea tipului Coluviosol
IV.3. Reintroducerea tipului Pararendzină
IV.4. Introducerea subtipurilor allofanic şi neallofanic pentru tipul Andosol
IV.5. Introducerea subtipului arhic la Tehnosoluri
IV.6. Introducerea subtipului toxic la Tehnosoluri
IV.7. Alte propuneri de modificări ale SRTS 2012 la nivel de subtip
IV.7-1. Introducerea subtipurilor hortic-fragipanic şi hortic-copertic la Antrosoluri
IV.7-2. Introducerea subtipului erodic-limnic la Antrosoluri
Concluzii
Bibliografie

SRTS 2012 – CURRENT ISSUES RELATED TO THE DIAGNOSIS AND TAXONOMIC FRAMING OF THE SOILS FROM ROMANIA

The pedological and pedogeochemical practice has confirmed that not for all the soil types and subtypes included in the RSST 2012, the diagnosis criteria and taxonomy are sufficiently clear. Also, the analytical methods currently used for the determination of the pedological indicators are not

Scanned with OKEN Scanner

*always the most suitable. Our study brings a series of new data and arguments about: (**i**) the introduction opportunity of a new class of soils (the Arenisols) and of a new type of soils (the Arenosol); (**ii**) the reconsideration opportunity of some diagnosis and taxonomy criteria of the Anthrisols; (**iii**) the necessity of introduction of some new criteria for the diagnosis of the types and sub-types of Andosols and Technosols; (**iv**) the necessity to update the current methods to analyse the soils.*

The opportunity to introduce in the RSST 2012 a new class and a new sub-type of soils (the Arenisols/ Arenosols), is justified by the current impossibility to frame a sandy soil, other than the aeolian mobilized soil (psamosol, cf. RSST 2012), which produced confusions and errors in practice. For the actual psamosols we proposed the utilization of the eolic sub-type, while for all others sandy soils, with different genesis, we propose the utilization of the following sub-types: entic, dystric, eutric, calcaric, mollic, umbric, gleyc etc.

*New diagnosis criteria and taxonomy of the Antrosols are also proposed, based on: (**i**) physical-geographical aspects – the introduction of a new soil sub-type (erodic-limnic) in the case of surfaces affected by large level oscillationions of the anthropic reservoirs (**ii**) pedo-geochemical aspects – acceptation of some combined soil sub-types which also have the properties of simple subtypes (salic, sodic, stagnic, gleyc etc.), duble sub-types (for example: hortic-gleyc anthtodoils, hortic-salic etc.) or triple subtypes (hortic-gleyc-salic).*

*For the Andosols the following completions are proposed: (**i**) the adoption of some appropriate notations and definitions at the subtype level, the allophanic and non-allophanic properties, respectively the andosolization degree; (**ii**) the introduction of some additional criteria for the differentiation of the allophanic and non-allophanic subtypes (for example: the ratio between rocks and vitroclasts content from parental material, the structure and weight of the allophanic complexes, the ratio allophone / kaolin, or the ratio between extractible aluminium in pyrophosphate and that extractable in oxalate).*

*For the Technosols, we propose (**i**) to take over the concept and to define the layers (so namedinstead of soil horizons) in correlation with the nature and origin of the anthropogenic material (ex.: MA - spolic, mixic, urbic etc.); (**ii**) to define the "poorly-defined horizon A", according to the RSST 2012, with the additional indication of the existence of a thickness of 10 cm as a result of the pedogenesis; (**iii**) to introduce new subtypes, so as : the arhic one, for archaeological sites (defined by the existence of artefacts) and the toxic one, in order to render the pollution type and degree.*

Key words: *soils taxonomy; diagnostic properties; diagnostic criteria*

I. INTRODUCERE

Domeniile specifice Ştiinţelor Vieţii şi ale Pământului se remarcă printr-o deosebită dezvoltare, ceea ce presupune o preocupare constantă în planul abordării taxonomice şi clasificărilor, pentru a răspunde atât schimbărilor şi progreselor de ordin teoretic (ştiinţific), cât şi cerinţelor practice, impuse în

Scanned with OKEN Scanner

cadrul Ştiinţei Solului de necesitatea intensificării utilizării resursei de sol, conservării acesteia şi, eventual, protecţiei mediului. În acest context, consideraţiile din prezentul studiu vizează tocmai aspectele esenţiale ale genezei, evoluţiei, diagnozei şi încadrării taxonomice specifice solurilor României, după un interval de timp remarcabil de la aplicarea Sistemului Român de Clasificare a Solurilor [*SRCS, 1980*] şi chiar de utilizare a Sistemului Român de Taxonomie a Solurilor [*SRTS, 2003*], inclusiv a celui actual [*SRTS, 2012*]. Astfel, în ultimele decenii au fost definite noi concepte şi s-au impus numeroase realităţi de teren, ceea ce face viabilă necesitatea definirii unor noi criterii, concepte şi a unei terminologii specifice [*N. Florea et al., 1989; I. Munteanu, 1994; Gh. Lupaşcu, 1998; N. Florea şi I. Munteanu, 2000; N. Florea şi M. Dumitru, 2002; C.V. Secu şi C.V. Patriche, 2007; F. Filipov et al., 2008; C. Rusu şi D. Bulgariu, 2009; 2010; F. Dănescu et al., 2010; C.V. Secu et al., 2014; C. Rusu et al., 2009; 2013; 2014; 2016*], în acord cu realităţile domeniului şi cu abordările în plan internaţional [*B. Bultler, 1980; R.J. Huggett, 1998; E.C. Grunsky şi B.W. Smee, 1999; J.G. Bockheim şi A.N. Gennadiev, 2000; H. Eswaran et al., 2003; J.G. Bockheim et al., 2005; N. Barrera-Bassols et al., 2006; A.E. Hartemink şi A.B. McBratney, 2008; N.P.V. Krasilnikov et al., 2009; S.W. Buol et al., 2011; FAO, 2014; A.E. Hartemink şi J.G. Bockheim, 2013; E. Michéli et al., 2016*]. Pe această linie, contribuţia de faţă se înscrie pe aceeaşi direcţie a unor constante preocupări de actualizare a clasificărilor frecvent utilizate în plan internaţional. Astfel, în Statele Unite ale Americii, USDA-ST a atins un număr de XII ediţii (ultima în 2014) pentru *Soil Taxonomy*, în timp ce în cazul Bazei Mondiale de Referinţă pentru Resursele de Sol (*World Reference Base for Soil Resources*; WRB-SR) au apărut nu mai puţin de trei ediţii (versiuni): 1998, 2006 ş 2014, alături de alte versiuni intermediare (2009, 2010).

Sistemul Român de Taxonomie a Solurilor (2003) a fost adoptat după o perioadă de peste 20 de ani de observaţii şi propuneri din partea specialiştilor din ţară, în timp ce ediţia din 2012, îmbunătăţită vizibil şi semnificativ, dar mult mai dificil de aplicat şi primită cu destulă reticenţă de către practicieni, a fost validată doar după nici 10 ani. Din acest punct de vedere o nouă versiune (ediţie) a SRTS (2012) nu este nici imposibilă şi nici de neadoptat, dacă argumentele ştiinţifice sunt corecte, iar specificitatea pedologică a teritoriului naţional impune din punct de vedere practic acest lucru.

II. CERINŢE ALE UNUI SISTEM NAŢIONAL DE TAXONOMIE A SOLURILOR

Particularităţile regionale şi locale ale învelişului de sol şi dorinţa nedisimulată de păstrare a specificului naţional au contribuit la o mare diversitate a clasificărilor şi sistemelor taxonomice, constituind cauza principală şi explicaţia pentru care astăzi pedologia mondială nu dispune de

Scanned with OKEN Scanner

un sistem de clasificare (taxonomic) unanim recunoscut [*C.D. Chiriţă, 1978; D.S. Fanning şi M.C.B. Fanning, 1989; I. Munteanu, 1994; H. Eswaran et al., 2003; A.M.G.A. Winkler Prins şi J. Sandor, 2003; C.V. Secu şi C.V. Patriche, 2007; A.E. Hartemink şi A.B. McBratney, 2008; M.I. Gerasimova, 2010; S.W. Buol et al., 2011; E. Michéli et al., 2016; G.F. Capra et al., 2016*].

În situaţia în care se operează cu un sistem taxonomic naţional acesta trebuie să fie acceptat de către specialiştii şi practicienii din domeniu şi să răspundă unor cerinţe esenţiale, dintre care vom specifica doar câteva:

- Respectarea caracterului naţional prin identificarea tuturor aspectelor relevante de teren şi păstrarea denumirii unor taxoni cu certă extensie teritorială. Această cerinţă nu este respectată integral în SRTS-2012, având în vedere aglutinarea într-un singur tip de sol (Faeoziom) a nu mai puţin de cinci tipuri din SRCS-1980 (sol cernoziomoid, sol cenuşiu, pseudorendzină, sol negru clinohidromorf şi lăcovişte) [*C. Rusu et al., 2014; 2016*].
- Evidenţierea trăsăturilor comune în cadrul taxonilor majori şi marcarea celor particulare în cazul celor inferiori. Această cerinţă este respectată pentru unele soluri cu texturi fine (Vertisoluri), dar nu este tratată identic în cazul celor cu texturi grosiere (vezi tipul Psamosol) [*C. Rusu şi D. Bulgariu, 2010*].
- Corelarea cu alte sisteme de clasificare taxonomică (geologice, geotehnice, biologice, fizice etc.). În această situaţie este de menţionat clasificarea granulometrică (texturală) utilizată în pedologie, unde definirea fracţiunilor granulometrice şi dimensiunile acestora diferă semnificativ de cele utilizate în geomorfologie, geotehnică sau geologie [*A. Canarache, 1990; L. Yong et al., 2017*]. În plus, există diferenţe marcante (sub aspectul preciziei, reproductibilităţii etc.) între metodele aplicate la analiza granulometrică în pedologie şi cele utilizate în alte domenii, ceea ce face dificilă intercompararea datelor şi corelarea raţională a acestora.
- Să fie strict informativ, ierarhic descendent şi să redea realitatea obiectivă. Frecvent, realitatea pedologică nu poate fi corect tratată în SRTS-2012 (exemplu: cazul solurilor cu texturi nisipoase, altele decât psamosolurile) [*C. Rusu et al., 2014; 2016*].
- Să fie cât mai simplu (de memorat, de aplicat etc.), ceea ce nu corespunde de fiecare dată în SRTS 2012, unde sunt utilizaţi taxoni cu o conotaţie îndoielnică sau cu altă semnificaţie (orizont diagnostic special sulfuratic, contact paralitic, caracter melanic, antroplacic etc.), în timp ce definirea formulei şi denumirii unei unităţi taxonomice sau cartografice de sol se remarcă printr-o aplicare relativ greoaie, cel puţin la nivel inferior.
- Corelarea sistemului naţional de clasificare cu cele internaţionale. Acest aspect este evident pentru SRTS-2012, cel puţin cu WRB-SR şi parţial pentru USDA-ST [*N. Florea et al., 2012; C. Rusu et al., 2014; 2016*].

Pentru ca toate aceste cerinţe să fie operaţionale este necesar ca termenii utilizaţi şi taxonii proprii unui sistem naţional să fie clar definiţi şi corelabili şi nu neapărat traduşi „ad-literam".

Scanned with OKEN Scanner

III. OPORTUNITATEA COMPLETĂRII / RECONSIDERĂRII UNORA DINTRE CRITERIILE DE DIAGNOZĂ ŞI ÎNCDRARE TAXONOMICĂ PREVĂZUTE DE SRTS 2012

III.1. Definirea conceptului de „strate antropogenetice" în locul celui de „orizonturi" în descrierea morfologică a Tehnosolurilor

În SRTS-2012 a fost introdus un nou tip de sol, Tehnosolul, definit ca un sol *„în curs de formare pe materiale antropogene, având o grosime de cel puţin 50 cm, fără orizonturi diagnostice în afară de un orizont A slab conturat"*. În consecinţă, Tehnosolurile nu deţin orizonturi diagnostice principale, de asociere şi / sau speciale, ci doar materiale parentale diagnostice [*P. Bullock şi P.J. Gregory, 1991; W.R. Effland şi R.V. Pouyat, 1997; R. Lăcătuşu, 2005; R. Lăcătuşu et al., 2005*].

Pentru cazul tehnosolului spolic prezentat în figura 1, analizele realizate prin difracţie cu raze X (DRX), spectrometrie de absorbţie moleculară în infraroşu (IR) şi microscopie optică [*figurile 3; 5; 7; 9; 10*] au evidenţiat o serie de aspecte utile pentru definirea noţiunii de „strat antropogenetic" în descrierea morfologică a Tehnosolurilor.

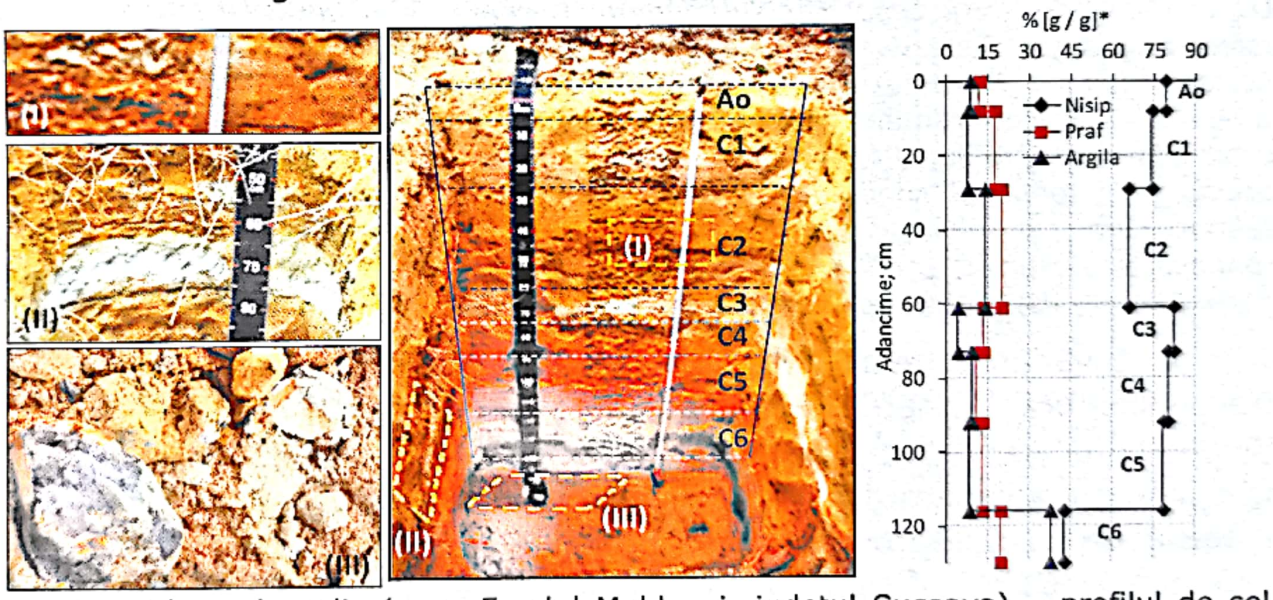


Figura 1. Tehnosol spolic (zona Fundul Moldovei, judeţul Suceava) – profilul de sol FM-1 şi variaţia pe profil a principalelor fracţiuni granulometrice (nisip: 2,00-0,20 mm; praf: 0,200-0,002 mm; argilă: < 0,002 mm) [date după *C. Rusu et al., 2014*]. *Procente gravimetrice raportat la fracţiunea fină a solului.

• Pe profil alcătuirea chimico-mineralogică variază foarte puţin [*figurile 3; 5; 7-10*], chiar dacă din punct de vedere al compoziţiei granulometrice se constată variaţii semnificative [*figurile 1; 2*]. Pentru tehnosolul spolic luat în discuţie, diferenţe notabile (sub aspectul compoziţiei chimico-mineralogice) sunt vizibile la nivelul orizontului Ao, datorate în principal desfăşurării unor procese pedogenetice incipiente. De exemplu, spectrele DRX [*figura 3*] şi de IR [*figura 5*] au evidenţiat apariţia la nivelul orizontului Ao a unor produşi de pedogeneză: smectite, caolinit şi minerale argiloase amorfe, oxizi şi

Scanned with OKEN Scanner

oxihidroxizi de fier, gips, amestecuri complexe de săruri solubile, materie organică pedogenetică (inclusă în cea mai mare parte în complecşi organo-minerali) [*D. Bulgariu et al., 2014*].

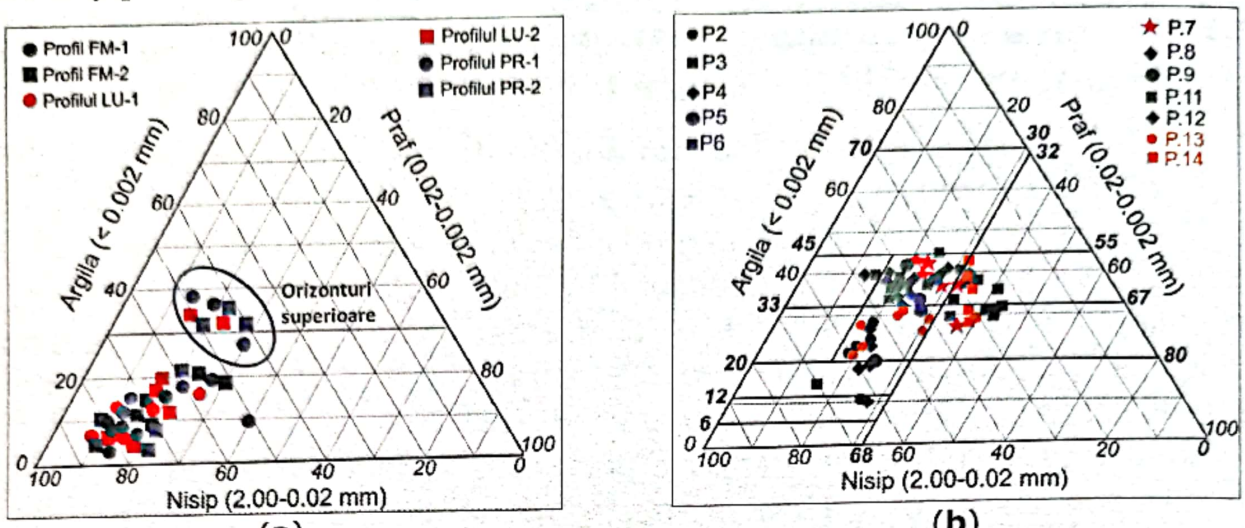


Figura 2. Încadrarea texturală (conform ICPA Bucureşti) a unor tehnosoluri spolice (*profilul FM-1: halda de steril Dealul Negru, zona Fundul Moldovei, judeţul Suceava; profilul FM-2: halda de steril Praşca II, zona Fundul Moldovei, judeţul Suceava; profilul LU-1: halda de steril Leşul Ursului, judeţul Suceava; profilul LU-2: halda de steril Isipoaia, judeţul Suceava; profilele PR-1 şi PR-2: halda de steril Plopiş-Răchiţele, Dăneşti, judeţul Maramureş*) (**a**) [date după *D. Bulgariu et al., 2014*] şi a unor tehnosoluri urbice din municipiul Iaşi (*profilul P2: tehnosol urbic; profilul P3: tehnosol urbic-copertic; profilul P4: tehnosol urbic-copertic; profilul P5: tehnosol ekranic; profilul P6: tehnosol spolic-urbic; profilul P7: tehnosol urbic-copertic; profilul P8: tehnosol urbic; profilul P9: tehnosol ekranic; profilul P10: tehnosol urbic; profilul P11: tehnosol spolic-urbic; profilul P12: tehnosol urbic; profilul P13: tehnsol urbic; profilul P14:* ekranic) (**b**) [date după *D. Negru, 2015 cu completări*].

- Invarianţa relativă a compoziţiei chimico-mineralogice în cazul fracţiunilor granulometrice nisip (2,0-0,02 mm) şi praf (0,02–0,002 mm). Singurele diferenţe se constată în cazul argilei (< 0,002 mm), această fracţiune granulometrică fiind traductibilă prin tipuri şi conţinuturi diferite de materie organică, săruri solubile şi minerale argiloase. În cazul stratelor subiacente (C1-C6; *figura 1*) materia organică are o abundenţă mult mai redusă şi este reprezentată exclusiv de compuşi organici antropogeni (utilizaţi în procesele tehnologice de prelucrare a minereului exploatat). Sărurile solubile au o abundenţă relativ ridicată şi provin prin levigare din orizontul Ao (nu se formează la nivelul stratelor C1-C6), iar mineralele argiloase nu sunt de natură pedogenetică, acestea provenind din roca gazdă a minereului exploatat [*S. Balaban et al., 2013; D. Bulgariu et al., 2014*].
- Diferenţierea macroscopică (bazată în principal pe culoare şi textură) a stratelor din Tehnosolurile spolice [*figura 1*] nu este rezultatul unor procese pedogenetice. Aceste diferenţieri apar datorită modului de haldare a sterilului, respectiv ca rezultat al unor procese puternice de alterare supergenă a sterilului în condiţii fizico-chimice foarte agresive (pH foarte acid: 2,72–4,05;

Scanned with OKEN Scanner

mediu puternic oxidant cu potenţial redox variabil: 0,383–0,211 Volţi; mineralizaţie ridicată a soluţiilor apoase de infiltraţie: 778–1983 mg săruri dizolvate / L) [*S. Balaban et al., 2013; D. Bulgariu et al., 2014*].

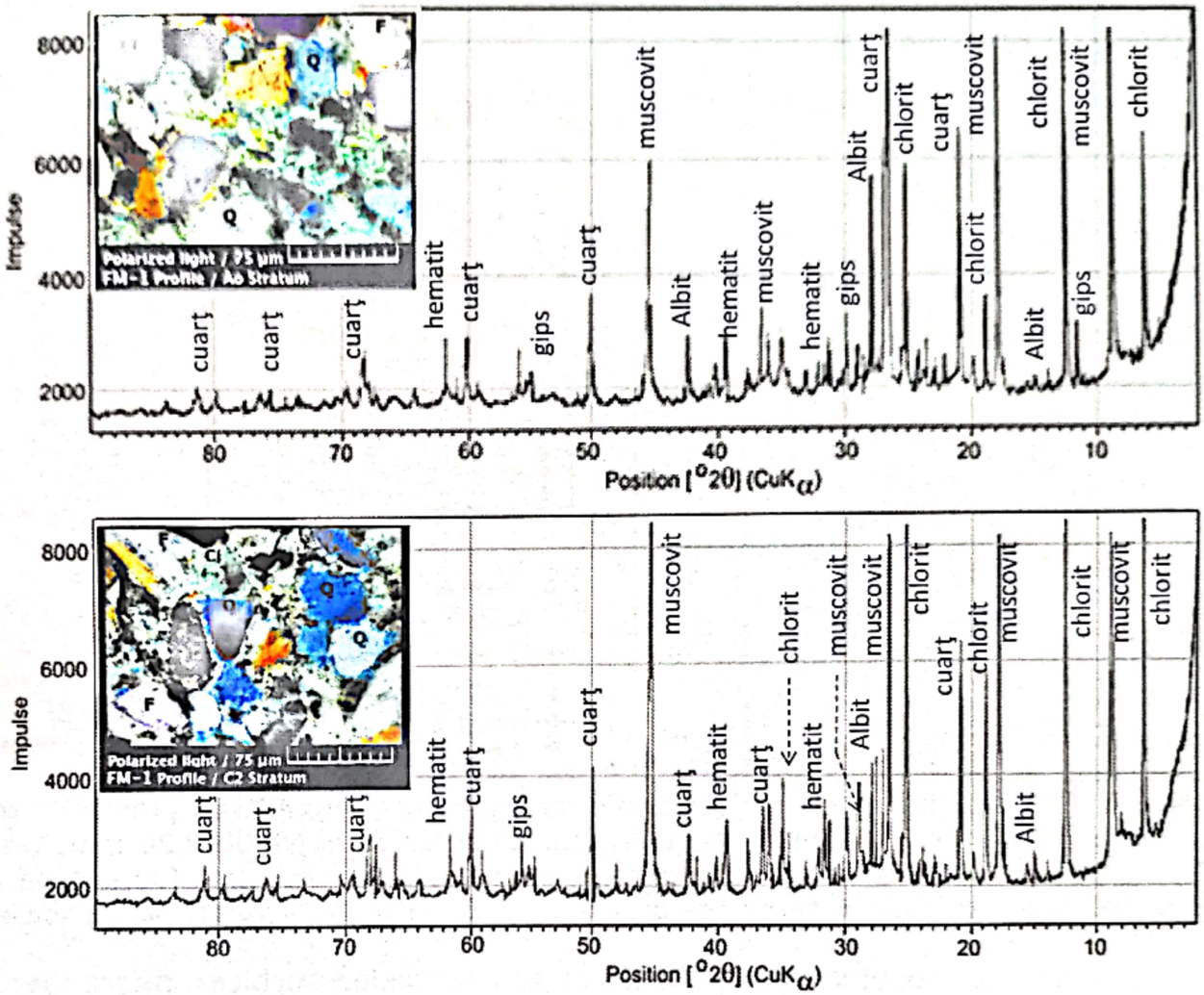


Figura 3. Spectrele de difracţie cu raze X şi microfotografii pentru orizontul Ao şi stratul C1 din cadrul profilului FM-1 (Tehnosol spolic, zona Fundul Moldovei, judeţul Suceava – *figura 1*). Aceste spectre arată că din punct de vedere chimico-mineralogic compoziţiile celor două strate sunt foarte asemănătoare, singurele diferenţe se constată la orizontul Ao unde apar compuşi de natură pedogenetică (oxizi şi oxihidroxizi de fier, minerale argiloase, săruri solubile etc.) [*D. Bulgariu et al, 2014*]. Notaţii: Q – cuarţ; F – feldspat; Cl – clorit.

- În cazul tehnosolurilor urbice problemele privind delimitarea, diagnosticarea şi denumirea stratelor (orizonturilor ?) este mai complicată, dat fiind particularităţile pedologice şi pedogeochimice ale acestor soluri [*v. secţiunile III.2; IV.5; IV.6*]: (**i**) variabilitatea foarte largă a tipurilor, conţinuturilor, dimensiunilor şi a modului de distribuţie spaţială a artefactelor; (**ii**) conţinuturile, cu variaţii în limite foarte largi, diversitatea şi distribuţia heterogenă a materialelor organice de origine antropică; (**iii**) adaosurile, peste solurile preexistente sau între strate de artefacte, material pământos de alt tip decât materialul pământos al solului preexistent (de obicei materiale argiloase sau sol din proximitatea ariilor urbane); (**iv**) modificările frecvente

Scanned with OKEN Scanner

ale conţinuturilor şi a modului de distribuţie spaţială a componenţilor chimico-mineralogici etc. [*W.R. Effland şi R.V. Pouyat, 1997; R. Lăcătuşu et al., 2005; R. Lăcătuşu, 2005; B.C. Scharenbroch et al., 2005; C.V. Secu şi C.V. Patriche, 2007; L. Bulgariu et al., 2007; D. Bulgariu et al., 2008; D. Negru et al., 2015; R.V. Pouyat et al., 2010*].

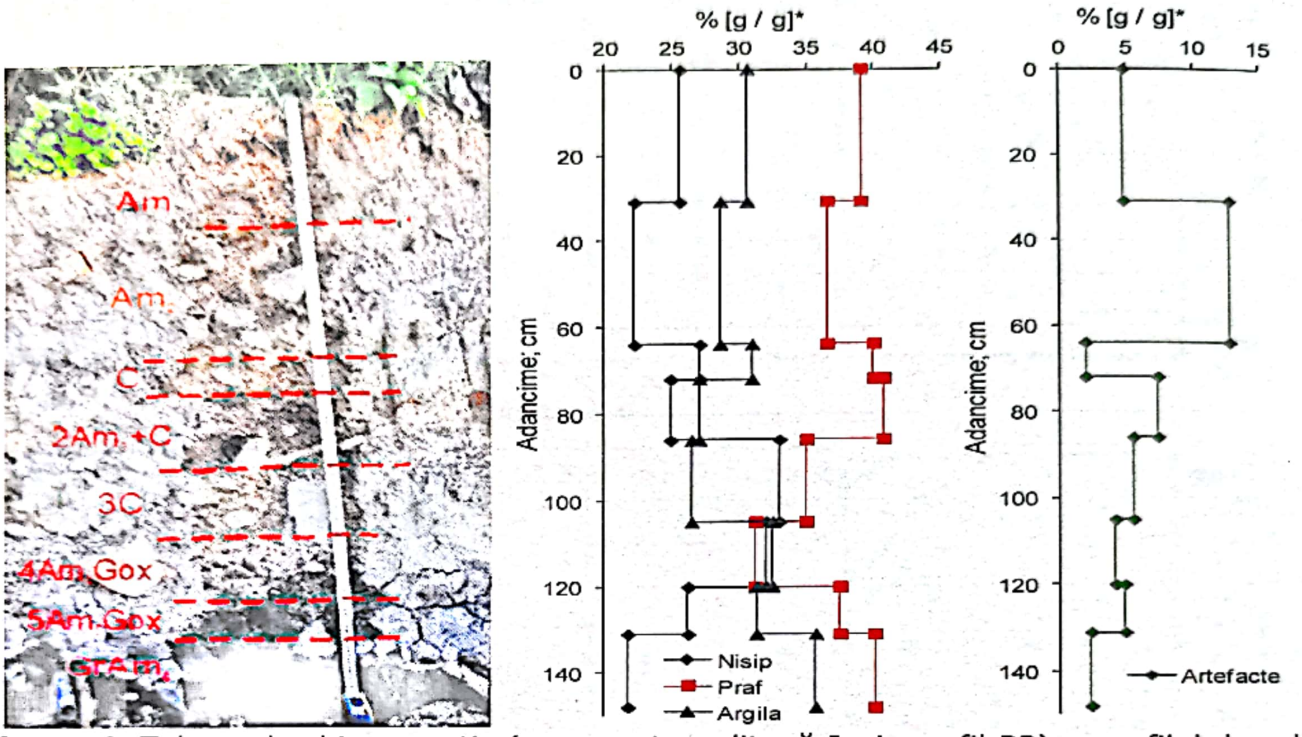


Figura 4. Tehnosol urbic-copertic (zona metropolitană Iaşi, profil P3) – profilul de sol, variaţia pe profil a principalelor fracţiuni granulometrice (nisip: 2,00-0,20 mm; praf: 0,200-0,002 mm; argilă: < 0,002 mm) şi a conţinutului de artefacte [date după *D. Negru, 2015 cu modificări*]. *Procente gravimetrice raportat la fracţiunea fină a solului.

Similar tehnosolurilor spolice, în cazul celor urbice diferenţierea macroscopică (bazată în principal pe culoare şi textură) a stratelor [*figura 4*] nu este totdeauna rezultatul unor procese pedogenetice „in situ". De multe ori, materialul pământos şi o parte a materiei organice din stratele tehnosolurilor urbice, deşi sunt de natură pedogenetică, acestea nu s-au format în condiţiile fizico-chimice ale tehnosolului propriu-zis [*P. Bullock şi P.J. Gregory, 1991; M. Birke şi U. Rauch , 2000*]. Spre deosebire de tehnosolurile spolice, în cazul celor urbice, atât compoziţia chimico-mineralogică, cât şi compoziţia granulometrică [*figurile 2; 4*] variază în limite foarte largi de la un strat la altul. Materialele din compoziţia stratelor tehnosolurilor urbice se comportă, cel mai frecvent, ca amestecuri mecanice nediferenţiate pedogeochimic, în care procesele fizico-chimice evoluează, cel mai probabil, prin stări de „echilibru forţate" [*L. Bulgariu et al., 2007; D. Bulgariu şi C. Rusu, 2014*]. În astfel de cazuri nu se poate vorbi de „orizonturi de sol" în sensul strict al noţiunii, iar indicatorii pedologici uzuali nu permit diagnosticarea şi diferenţierea clară a acestor strate ca orizonturi pedogenetice [*D. Bulgariu et al., 2014*].

Scanned with OKEN Scanner

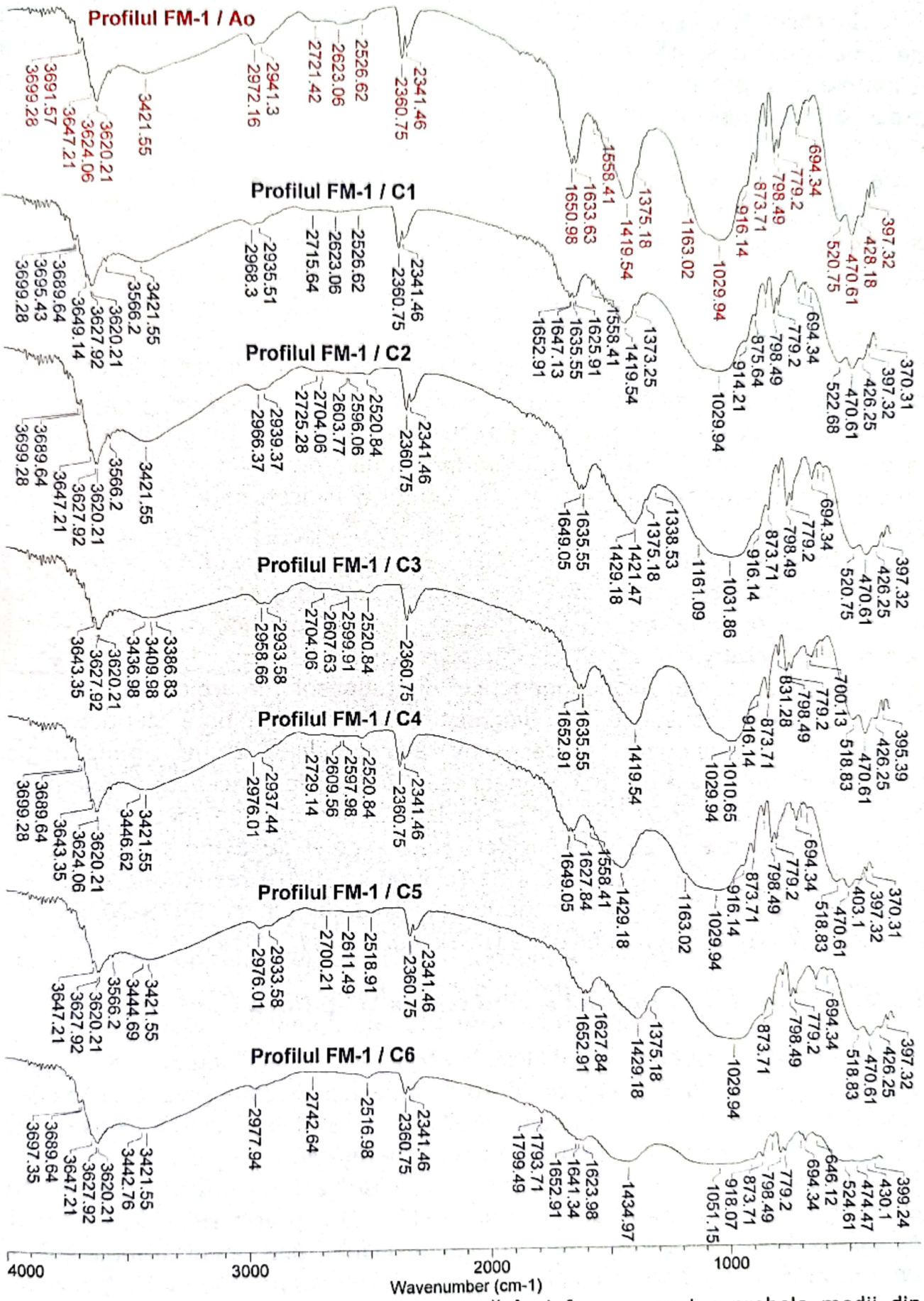


Figura 5. Spectrele de absorbţie moleculară în infraroşu pentru probele medii din stratele (orizonturile ?) din profilul FM-1: Tehnosol spolic [*v. figura 1*].

Scanned with OKEN Scanner

În cazul tehnosolurilor urbice neperturbate antropic perioade mai mari de timp, pot să apară diferenţieri pedogeochimice vizibile între straturi, ca urmare a unor procese particulare de pedogeneză denumite de unii cercetători procese de „neopedogenză" [*P. Bullock şi P.J. Gregory, 1991; C.V. Secu şi C.V. Patriche, 2007; L. Bulgariu et al., 2007; D. Bulgariu et al., 2008*]. În astfel de cazuri este posibilă delimitarea, diagnosticarea şi definirea unor „orizonturi pedogenetice". În aceste condiţii, pentru descrierea morfologică a tehnosolurilor, propunem înlocuirea denumirii şi a notaţiei orizonturilor cu cele de la materiale parentale diagnostice (garbice, spolice, urbice, mixice, reductice) de natură antropogenă. Acestea vor fi considerate *strate antropogenetice* şi nu orizonturi de sol.

Din propunerea discutată anterior sunt emergente o serie de probleme care pot apărea în practică.

- Similitudinea dintre notarea stratelor (MAga, MAsl etc.) şi cea a materialului parental de la nivelul inferior (familia de sol), care însă se poate identifica prin alte simboluri şi coduri, conform indicatorului 21.a din *SRTS-2012* (p. 109).
- Definirea mai clară a conceptelor de „neopedogeneză" şi de evoluţie a proceselor „neopedogenetice" prin stări de „echilibru forţate", relaţionarea acestora cu o serie de indicatori pedogenetici specifici care să permită descrierea calitativă şi cantitativă a proceselor, respectiv diagnosticarea şi definirea „orizonturilor neopedogenetice" din tehnosolurile urbice.
- Metodele analitice de diagnosticare şi determinare cantitativă a materialelor antropogene şi respectiv a compuşilor chimico-mineralogici rezultaţi din procesele de „neopedogeneză". În principiu, această problemă ar fi relativ simplu de rezolvat dacă s-ar lărgi repertoriul de metode analitice utilizat curent în analiza solurilor (cf. *Metodologiei de elaborare a studiilor pedologice*), respectiv dacă modul de relaţionare dintre rezultatele analizelor fizico-chimice şi caracterele descriptive ale solurilor (cf. cu *SRTS-2012*) ar fi înţelese într-o manieră mai flexibilă [*D. Bulgariu et al., 2014*].

III.2. Definirea „orizontului A slab conturat" pentru tipul Tehnosol

Pentru a diferenţia tipul Tehnosol (care într-un anume mod poate susţine viaţa) de rocile şi materiale parentale nesolificate (eventual toxice), este necesar un început de pedogeneză, care să se reflecte şi în existenţa incipientă a unui orizont A, implicit a unei vegetaţii precare [*figura 6*].

În SRTS-2012, definirea Tehnosolurilor se rezumă doar în a evidenţia existenţa unui „orizont A slab conturat", fără alte precizări (*SRTS-2012, p. 68*), ceea ce este insuficient. Pe cale de consecinţă, propunem formularea: *cu un orizont A cu o grosime de cel puţin 1 cm (eventual până la 10 cm), rezultat prin pedogeneză, cu excepţia subtipului copertic care prin definiţie poate deţine material humifer (Am, Au, Ao).*

Scanned with OKEN Scanner

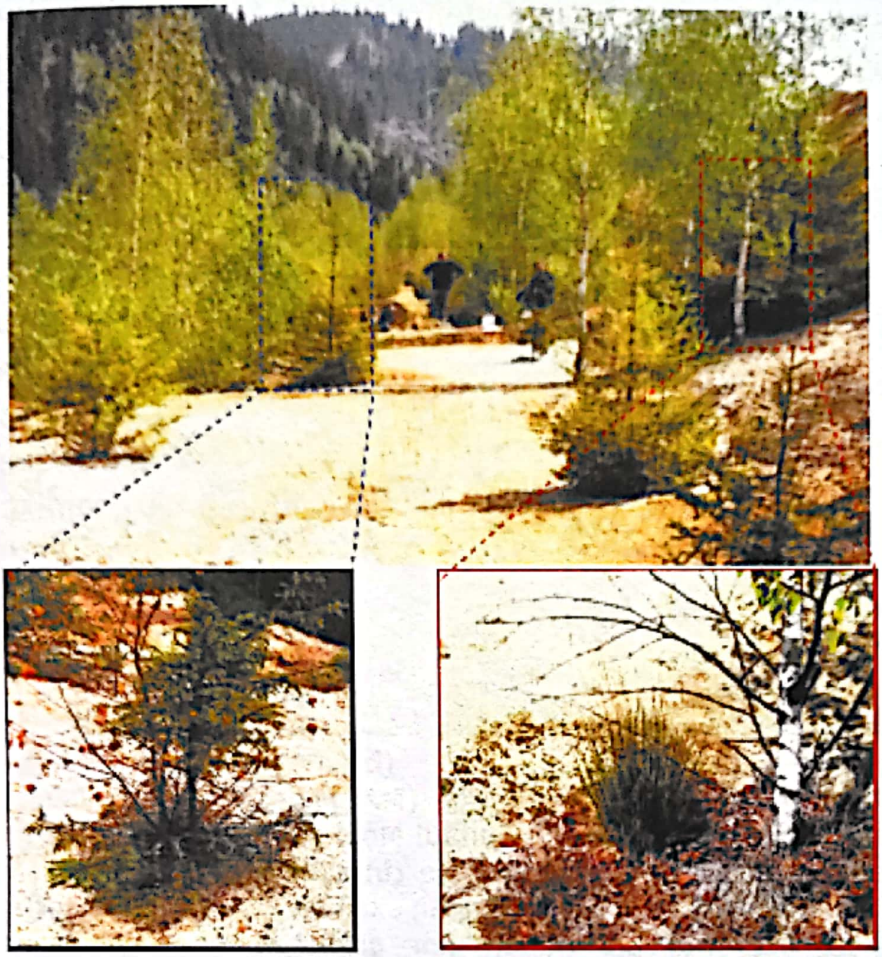


Figura 6. Haldă de steril minier, zona Fundu Moldovei, judeţul Suceava (proximitatea profilului FM-1; Tehnosol spolic; *v.* şi *figura 1*).

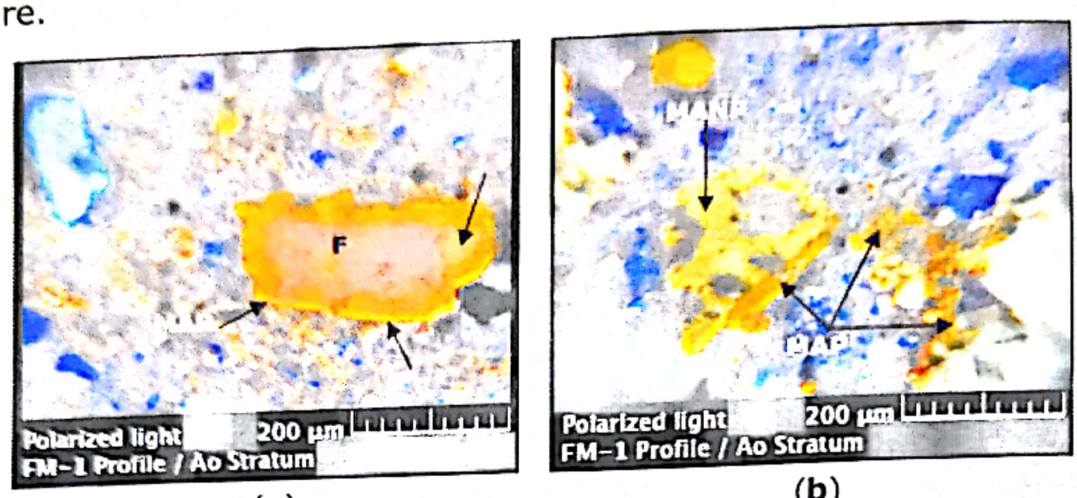
Din propunerea discutată anterior sunt emergente o serie de probleme care pot apărea în practică.

• Evidenţierea mai clară a aspectelor biogeochimice şi pedologice care creează condiţiile particulare favorabile dezvoltării sistemelor biologice la nivelul stratului (orizontului ?) superior al tehnosolurilor (în special a celor spolice) [*L. Bayer et al., 1995; D.B. Johnson, 2003; K. Lörenz şi R. Lal, 2009;. R.V. Pouyat et al., 2010; Z.Q. Wei, 2014*], respectiv introducerea unor noi indicatori pedologici prin intermediul cărora să se poată atribui stratului superior dintr-un tehnosol calitatea de „orizont A slab conturat".

• Necesitatea introducerii unor noi indicatori pedologici şi stabilirea raţională a valorilor limită ale acestora, care să permită evidenţierea şi cuantificarea, în limite rezonabile, a „proceselor incipiente de pedogeneză" la nivelul stratelor superioare ale tehnsolurilor. Pentru orizonturile A slab conturate, astfel de indicatori ar trebui să evidenţieze cel puţin următoarele aspecte: (**i**) modul şi amplitudinea reorganizării componenţilor chimico-mineralogici, (**ii**) compoziţia şi structura materiei organice, (**iii**) compoziţia chimico-mineralogică, structura şi modul de ocurenţă a principalilor produşi pedogenetici, (**iv**) amprenta geochimică a materiei organice şi a produşilor pedogenetici [*M. Aide şi C. Smith-Aide, 2003; C. Laveuf et al., 2008*] etc.

Pentru cazul Tehnosolului spolic prezentat în figura 1 (profilul FM-1, zona Fundu Moldovei), rezultatele analizelor realizate prin difracţie cu raze X

[*figura 3*], spectrometrie de absorbţie moleculară în IR [*figurile 5; 9; 10*], precum şi studiile microscopice [*figurile 7; 9; 10*], au arătat existenţa unor diferenţe semnificative între compoziţia chimico-mineralogică, respectiv modul de asociere şi de organizare structurală a componenţilor chimico-mineralogici la nivelul stratului superior (orizont A slab conturat), comparativ cu stratele inferioare.



(a) (b)

Figura 7. Formarea mineralelor argiloase pedogenetice (MAP) din orizontul Ao slab conturat a unui tehnosol spolic (profilul FM-1, zona Fundul Moldovei) prin alterarea (în condiţiile actuale ale tehnosolului spolic) a unor minerale (în special a feldspaţilor F) din roca haldată. În acest stadiu de pedogeneză MAP apar exclusiv sub formă amorfă, deosebindu-se de formele de ocurenţă ale mineralelor argiloase nepedogenetice (MANP) din roca haldată [*D. Bulgariu et al., 2014*].

În compoziţia stratului superior (orizont Ao slab conturat), alături de mineralele argiloase (nepedogenetice) din roca haldată, apar şi minerale argiloase (în special smectite şi kandite – *figura 8.a*), amorfe în cea mai mare parte, de origine pedogenetică – formate prin alterarea unor componenţi minerali din steril (în special feldspaţi – *figura 7*) în condiţiile fizico-chimice actuale ale tehnosolului spolic. Ponderea mineralelor argiloase pedogenetice scade semnificativ pe profil [*figura 8.a*], iar în condiţiile celor mai multe tehnosoluri spolice, în stratele inferioare mineralele apar ca urmare a levigărilor din stratul superior (orizontul A slab conturat).

În cea mai mare parte, mineralele argiloase pedogenetice sunt asociate cu materia organică, formând complecşi organo-minerali care prezintă compoziţii chimico-mineralogice [*figura 8.b*] şi structuri [*figurile 9; 10*] diferite comparativ cu complecşii organo-minerali din alte tipuri de antrosoluri [*D. Bulgariu et al., 2008; 2014*]. În orizonturile Ao slab conturate ale tehnosolurilor spolice studiate, în stadiul actual de pedogeneză, predominanţi sunt complecşii organo-minerali cu nucleu de oxizi şi oxihidroxizi de fier amorfi [*figura 10*] şi complecşii organo-minerali cu nucleu de minerale argiloase (pedogenetice) amorfe [*figura 9*]. Materia organică din compoziţia acestor complecşi include compuşi organici cu molecule mici şi medii [*figurile 9; 10*] şi nu macromolecule, cum se întâmplă în cazul complecşilor organo-

Scanned with OKEN Scanner

minerali din alte tipuri de soluri, proveniţi din două surse: (**i**) reactivii organici utilizaţi în procesele tehnologice de prelucrare a minereului din care provine halda de steril; (**ii**) compuşi organici pedogenetici formaţi prin procese de biosinteză microbiană.

În cazul orizonturilor A slab dezvoltate nu poate fi vorba de humus, ci mai degrabă de un „proto-humus" ale cărui formare şi evoluţie au la bază predominant procese de biosinteză şi nu de descompunere a unor materiale organice. În orizonturile inferioare, conţinuturile de complecşi organo-minerali sunt mult mai mici şi includ în compoziţia lor predominant molecule organice de provenienţă antropică. În cazul acestor strate, nu apar ansamblurile supramoleculare de „proto-humus" [*D. Bulgariu et al., 2014*]. Oxizii şi oxihidroxizii de fier manifestă un efect catalitic puternic asupra proceselor de biosinteză a „proto-humusului" şi ulterior a humusului propriu-zis, procese care se desfăşoară la nivelul structurii complecşilor organo-minerali cu nucleu de oxizi şi oxihidroxizi de fier amorf [*D. Bulgariu et al., 2008; 2014*].

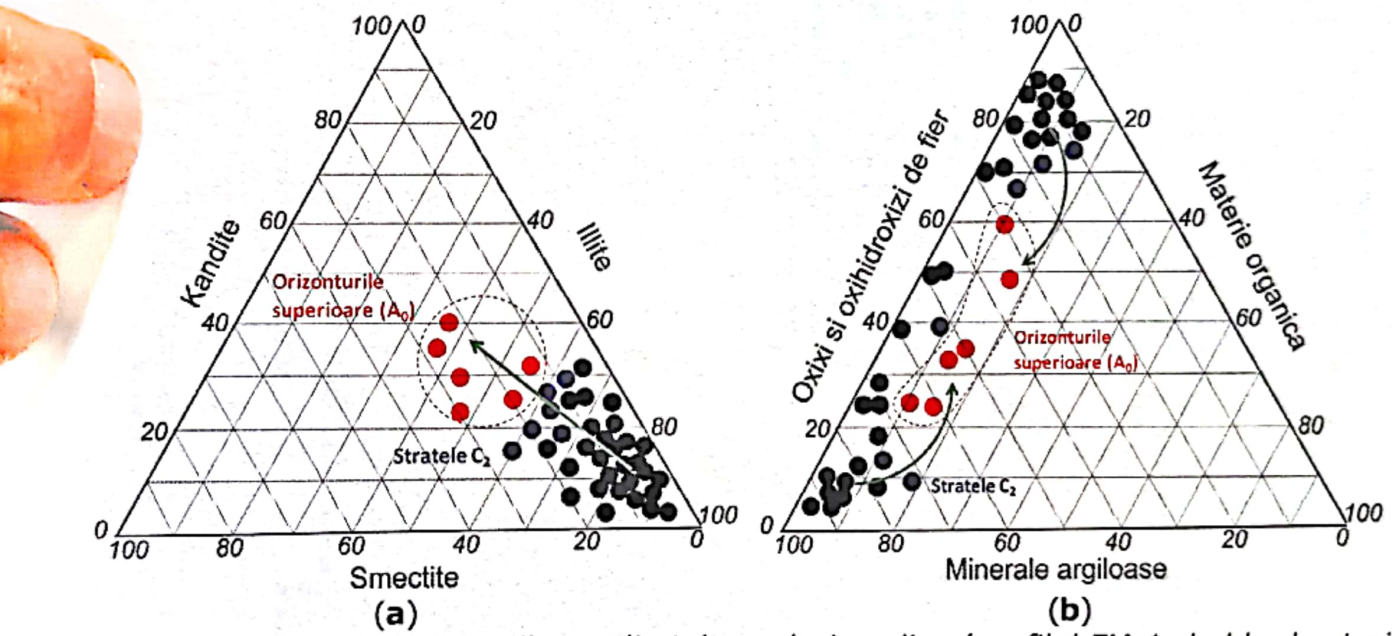
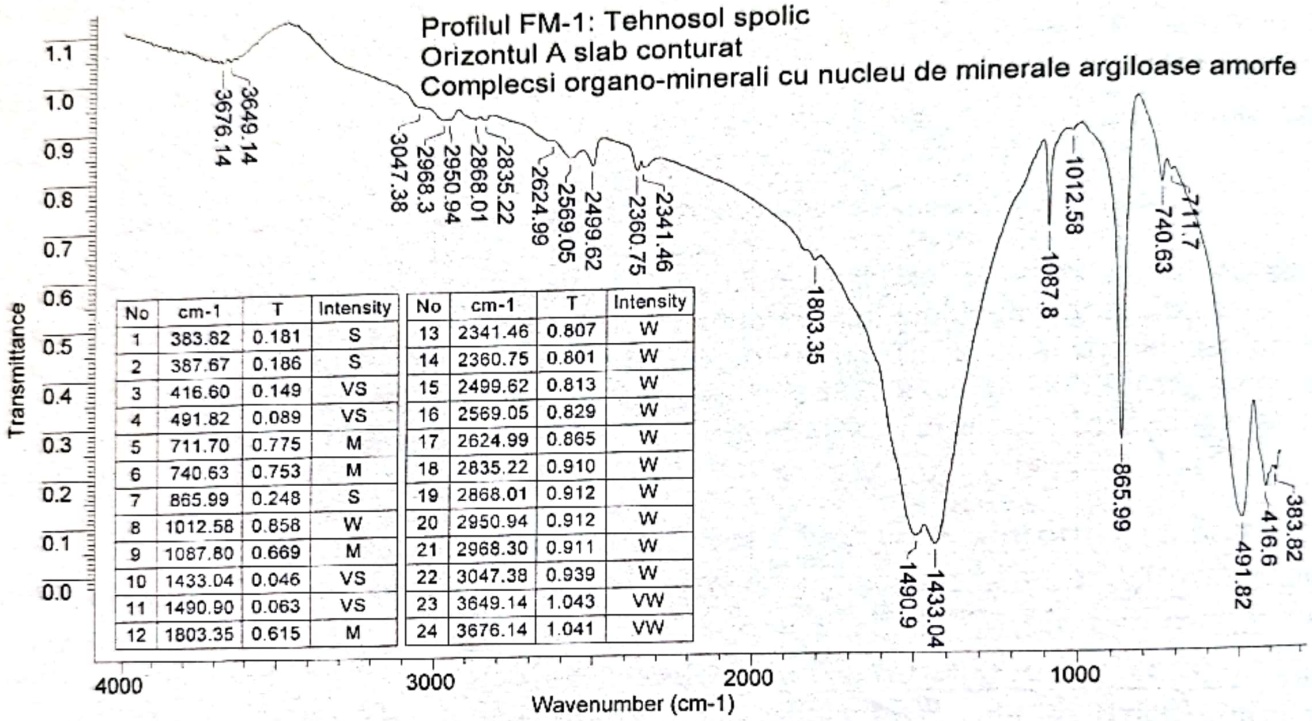


Figura 8. (**a**) Mineralele argiloase din tehnosoluri spolice (*profilul FM-1: halda de steril Dealul Negru, zona Fundul Moldovei, judeţul Suceava; profilul FM-2: halda de steril Praşca II, zona Fundul Moldovei, judeţul Suceava; profilul LU-1: halda de steril Leşu Ursului, judeţul Suceava; profilul LU-2: halda de steril Isipoaia, judeţul Suceava; profilele PR-1 şi PR-2: halda de steril Plopiş-Răchiţele, Dăneşti, judeţul Maramureş*). Săgeata indică evoluţia probabilă a proceselor de formare a mineralelor argiloase pedogenetice în actualele condiţii ale tehnosolurilor spolice. (**b**) Distribuţia complecşilor organo-minerali din tehnosoluri spolice în funcţie de conţinuturile lor în minerale argiloase pedogenetice, oxizi şi oxihidroxizi de fier şi materie organică. Săgeţile indică evoluţia probabilă a compoziţiei chimico-mineralogică a complecşilor organo-minerali sincron cu evoluţia proceselor de pedogeneză [*D. Bulgariu et al., 2014*].

Datorită compoziţiei chimico-mineralogice şi structurii lor particulare, complecşii organo-minerali din tehnosolurile spolice (în mare parte şi din tehnosolurile urbice) pot influenţa o serie de însuşiri foarte importante pentru evoluţia proceselor pedogenetice (proprietăţile acido-bazice şi redox;

Scanned with OKEN Scanner

salinitatea; capacitatea de absorbţie a macro- şi microelementelor etc.). Astfel, complecşii organo-minerali pot „modela" toxicitatea unor microelemente din tehnosolurile spolice prin reducerea semnificativă a mobilităţii şi biodisponibilităţii acestora. Chiar dacă în tehnsosolurile spolice conţinuturile totale ale unor microelemente (Zn, Cu, Ni, Mn, Cr, Pb, Cd, As etc.) depăşesc cu mult concentraţiile maxime admisibile în soluri şi limitele de toleranţă pentru cele mai multe plante, concentraţiile formelor biodisponibile au valori relativ reduse, ceea ce face posibilă susţinerea activităţii biologice la nivelul orizontului Ao slab dezvoltat [*G.R. Aiken et al., 1985; M.B. Aceves et al., 1999; D.B. Johnson, 2003; D. Bulgariu et al., 2006; 2009; 2014; Z.A. Li et al., 2008; A. Kabata-Pendias şi A.B. Mukherjee, 2007*].



No	cm-1	T	Intensity
1	383.82	0.181	S
2	387.67	0.186	S
3	416.60	0.149	VS
4	491.82	0.089	VS
5	711.70	0.775	M
6	740.63	0.753	M
7	865.99	0.248	S
8	1012.58	0.858	W
9	1087.80	0.669	M
10	1433.04	0.046	VS
11	1490.90	0.063	VS
12	1803.35	0.615	M

No	cm-1	T	Intensity
13	2341.46	0.807	W
14	2360.75	0.801	W
15	2499.62	0.813	W
16	2569.05	0.829	W
17	2624.99	0.865	W
18	2835.22	0.910	W
19	2868.01	0.912	W
20	2950.94	0.912	W
21	2968.30	0.911	W
22	3047.38	0.939	W
23	3649.14	1.043	VW
24	3676.14	1.041	VW

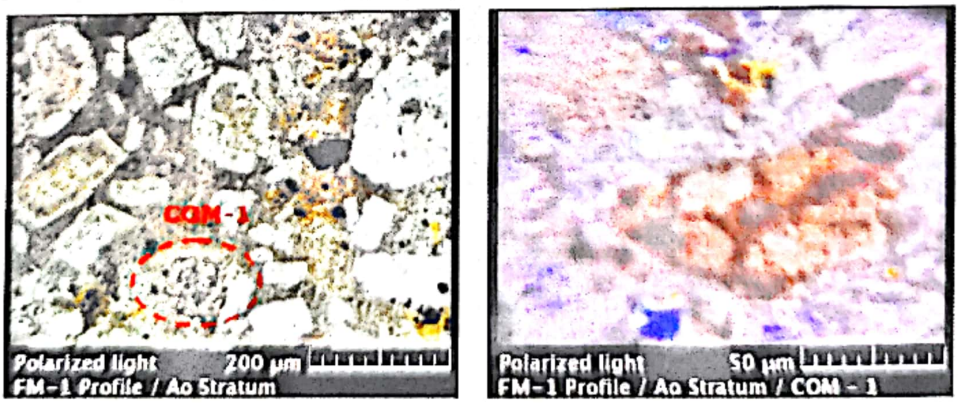
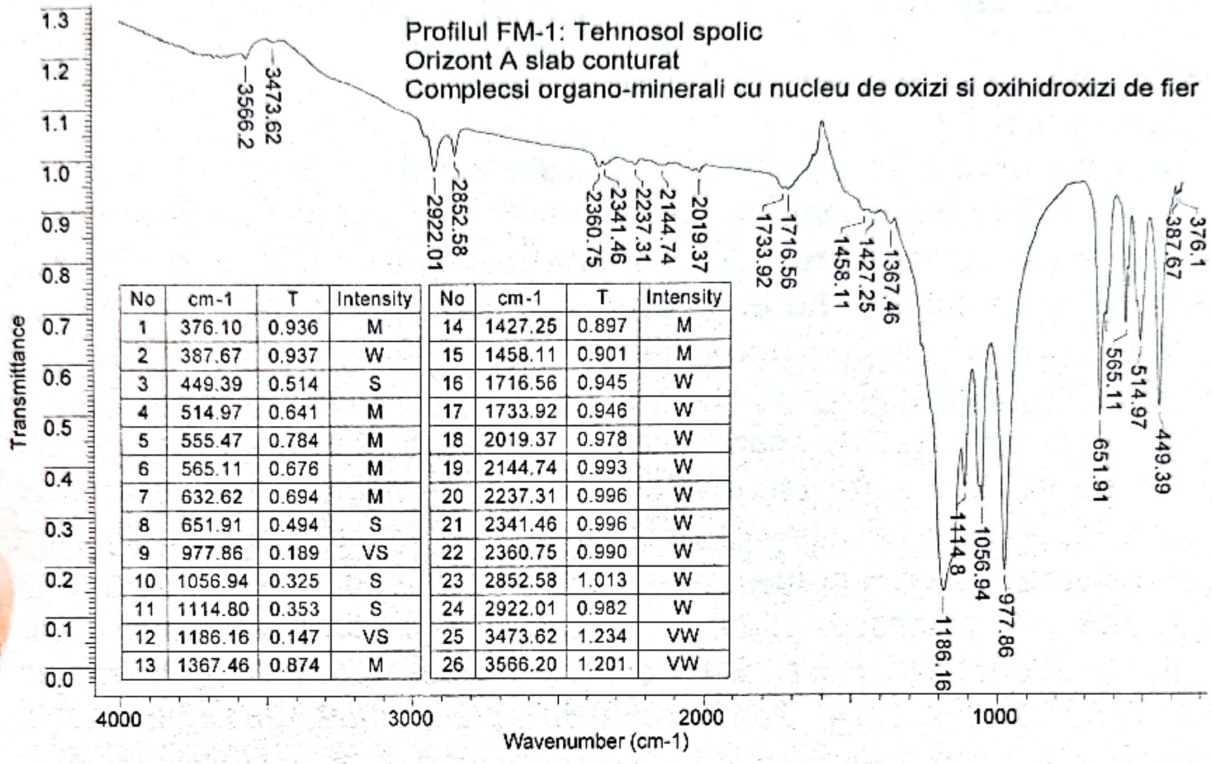


Figura 9. Microfotografii şi spectrul de absorbţie moleculară în infraroşu pentru complecşi organo-minerali cu nucleu de minerale argiloase amorfe (pedogenetice; COM-1), separaţi din fracţiunea diamagnetică a orizontul Ao slab dezvoltat a profilului FM-1; Tehnosol spolic, zona Fundu Moldovei [*D. Bulgariu et al., 2014*].

În opinia noastră, ceea ce face posibilă susţinerea activităţii biotice de către orizonturile Ao slab conturate şi imprimă caracter pedogenetic

Scanned with OKEN Scanner

proceselor fizico-chimice de alterare supergenă, se corelează şi cu existenţa complecşilor organo-minerali. Ca urmare, din punctul nostru de vedere, în cadrul indicatorilor pedologici de diagnostic al orizonturilor Ao slab conturate ar trebui să fie incluse şi aspectele referitoare la conţinutul, compoziţia şi structura complecşilor organo-minerali.



No	cm-1	T	Intensity	No	cm-1	T	Intensity
1	376.10	0.936	M	14	1427.25	0.897	M
2	387.67	0.937	W	15	1458.11	0.901	M
3	449.39	0.514	S	16	1716.56	0.945	W
4	514.97	0.641	M	17	1733.92	0.946	W
5	555.47	0.784	M	18	2019.37	0.978	W
6	565.11	0.676	M	19	2144.74	0.993	W
7	632.62	0.694	M	20	2237.31	0.996	W
8	651.91	0.494	S	21	2341.46	0.996	W
9	977.86	0.189	VS	22	2360.75	0.990	W
10	1056.94	0.325	S	23	2852.58	1.013	W
11	1114.80	0.353	S	24	2922.01	0.982	W
12	1186.16	0.147	VS	25	3473.62	1.234	VW
13	1367.46	0.874	M	26	3566.20	1.201	VW

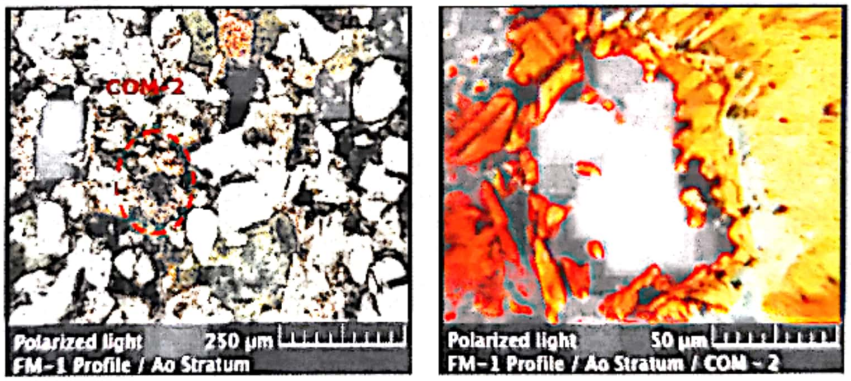


Figura 10. Microfotografii şi spectrul de absorbţie moleculară în infraroşu pentru complecşi organo-minerali cu nucleu de oxizi şi oxihidroxizi de fier (amorfi; COM-2) separaţi (în fracţiunea paramagnetică) din orizontul Ao slab dezvoltat a profilului FM-1; Tehnosol spolic, zona Fundu Moldovei [*D. Bulgariu et al., 2014*].

• Măsura în care metodele de analiză recomandate pentru solurile neperturbate antropic sunt aplicabile şi în cazul tehnosolurilor. Pentru cazul indicatorilor pedologici uzuali (textura; densitatea absolută şi aparentă; pH-ul în suspensii apoase sau saline; potenţial redox; conţinutul total de materie organică, carbonaţi şi săruri solubile; conţinuturile fracţiunilor mobile de azot, fosfor, potasiu şi microelemente ş.a.) metodele actuale de analiză conduc la rezultate relevante din punct de vedere analitic (precizie, reproductibilitate etc.) şi pot fi aplicate, cu anumite modificări, şi în cazul tehnosolurilor. Pentru

Scanned with OKEN Scanner

alţi indicatori pedologici însă, metodele actuale de analiză nu conduc la rezultate acceptabile din punct de vedere analitic, iar aplicabilitatea lor la analiza tehnosolurilor este privită cu multe rezerve de specialişti. În consecinţă, este necesară o actualizare a metodelor curente de analiză a tehnosolurilor care să răspundă mai bine cerinţelor pedologiei moderne [*D. Bulgariu et al., 2014*].

III.3. Redefinirea orizontului A hortic (Aho)

Acest orizont este specific doar Antrosolurilor hortice, fiind o *„varietate de orizont A antropogenetic de suprafaţă, format din deşeuri animale şi de materiale organice în amestec cu material pământos"* [*SRTS 2012*]. Actuala definiţie a orizontului A hortic presupune un conţinut de fosfor extractibil (metoda Egnèr-Riehm-Domingo) mai mare de 2500 ppm (modificat în 1600 ppm în 2006), exprimat ca P_2O_5, în primii 25 cm [*SRTS 2012, p. 34*]. Acest conţinut este exagerat de mare şi elimină posibilitatea de încadrare a unor soluri din spaţii protejate (sere şi solarii) sau terenuri cultivate intensiv (în special prin tehnologii ecologice) cu legume în categoria Antrosolurilor hortice. Din experienţa de teren şi în urma cercetărilor de specialitate [*Z Borlan şi C. Răuţă, 1981; B. Mănescu, 1984; V. Voican şi V. Lăcătuş, 1998; F. Filipov et al., 2004; 2008; 2013; J.T. Sims şi P.A. Vadas, 2005; D. Bulgariu et al., 2008; 2009; 2012; 2014; 2016; C. Rusu et al., 2009; 2013; 2014; 2016*] propunem reducerea limitei minime de conţinut a fosforului extractibil (determinat inclusiv prin metoda Olsen) la 450 ppm (exprimat ca P_2O_5).

În tabelul 1 sunt prezentate câteva valori ale conţinutului de fosfor extractibil (metoda acetat-lactat) pentru Antrosoluri hortice din spaţii protejate (sere şi solarii), iar în figura 11 sunt prezentate variaţiile pe profil ale conţinuturilor de fosfor total, fosfor extractibil (metoda acetat-lactat), precum şi cele ale conţinuturilor principalelor forme de ocurenţă ale fosforului pentru cazul Antrosolului hortic-fragipanic din sera Copou-USAMV Iaşi (profilul IS-1). Datele prezentate în tabelul 1, precum şi alte date din literatura de specialitate, susţin în bună măsură propunerea anterioară.

Propunerea noastră de reducere a limitei minime de conţinut a fosforului extractibil trebuie corelată cu alte însuşiri pedologice definitorii ale orizonturilor A hortice (culoarea; textura; morfologia; gradul de saturaţie în baze; conţinutul de materie organică şi compoziţia acesteia; gradul de compactare etc.), cu procesele pedogenetice particulare (neopedogeneză, fragipanizare, segregare pedogeochimică etc.) care se desfăşoară în cadrul Antrosolurilor hortice (în special a celor din spaţii protejate), respectiv cu aspectele referitoare la modul şi durata de exploatare a acestor soluri [*H. Tiessen et al., 1984; S.K. Sanyal şi S.K. De Datta, 1991; D. Davidescu şi V. Davidescu, 1992; V. Voican şi V. Lăcătuş, 1998; F. Filipov et al., 2004; 2008; 2013; D. Bulgariu et al., 2009; 2014*].

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1. Conţinutul de fosfor extractibil (determinat prin metoda acetat-lactat) pentru Antrosoluri hortice din spaţii protejate.

Locaţia	Specificaţii	P(AL)	Sursa
China	Solar mic / culturi legumicole	224,40(1)	*Y.F. Chen et al. (2014)*
China	Solar mic / culturi legumicole	351,00(1)	
China	Seră / culturi legumicole	1261(2)	*Y.C. Hu et al. (2012)*
China	Seră / culturi legumicole	676(2)	
China	Seră / culturi legumicole	372(2)	
China	Seră / culturi legumicole	738(2)	
China	Seră / culturi legumicole	857(2)	
China	Seră / culturi legumicole	896(2)	
China	Seră / culturi legumicole	1065(2)	
China	Seră / culturi legumicole	489(2)	
China	Seră / culturi legumicole	760(2)	
China	Solar / culturi legumicole	857(3)	*L. Yang et al. (2011)*
România	Seră / culturi legumicole	513,20(4)	*D. Bulgariu et al. (2009)*
România	Seră / culturi legumicole	538,37(5)	
România	Seră / culturi legumicole	555,70(6)	*F. Filipov et al. (2008)*

(1)0-20 cm. (2)0-30 cm; 10-20 ani de exploatare. (3)0-60 cm. (4)0-48 cm; profilul IS-1, sera Copou-USAMV Iaşi, Antrosol hortic-fragipanic. (5)0-40 cm; profilul IS-2, sera Copou-USAMV Iaşi, Antrosol hortic-fragipanic. (6)0-45 cm; profilul BC-1, seră SCDL Bacău, Antrosol hortic-fragipanic. P(AL) – fosfor extractibil prin metoda acetat-lactat; exprimat ca mg P_2O_5 / kg sol.

Antrosolurile hortice prezintă o variabilitate foarte largă a compoziţiei chimico-mineralogice şi a însuşirilor pedologice, iar procesele pedogenetice care se desfăşoară la nivelul acestora au, de cele mai multe ori, evoluţii particulare. Aceste particularităţi fac dificilă definirea unor caracteristici pedologice şi chimico-mineralogice generale pentru Antrosolurile hortice. Din aceste aspecte a rezultat şi ideea că nu există două Antrosoluri hortice similare din punct de vedere pedogeochimic, implicit dificultăţile şi ambiguităţile privind caracterizarea (pedologică) unitară, diagnosticarea şi încadrarea taxonomică a subtipurilor şi varietăţilor acestora. În unele studii subtipul hortic este corelat cu utilizarea frecventă a acestor soluri pentru cultivarea legumelor. Bazat pe această asociere, de multe ori, solurile cultivate cu legume sunt încadrate forţat în categoria Antrosolurilor hortice [*D. Bulgariu et al., 2009; 2012; 2014; 2016*].

Un aspect important care ar putea fi foarte util la redefinirea orizontului A hortic, respectiv la diagnosticarea şi încadrarea taxonomică mai exactă a antrosolurilor hortice, îl constituie modul particular de distribuţie a fosforului. Datele prezentate în figurile 11 şi 12 arată că în orizonturile A hortice fosforul organic este cantitativ dominant faţă de cel anorganic (în cazul orizonturilor fragipanice conţinutul de fosfor organic este de 3-4 ori mai mare decât cel anorganic). Din figura 11 se mai poate observa că, deşi fosfaţii de calciu au ponderea dominantă cantitativ în cadrul fosforului anorganic, totuşi fosfaţii de fier şi de aluminiu au conţinuturi semnificativ mai mari în cazul orizonturilor A

Scanned with OKEN Scanner

hortice (mai ales în cazul orizonturilor fragipanice). Coroborând aceste observaţii cu limita minimă de conţinut pentru fosforul extractibil propusă pentru orizontul A hortic (450 mg P_2O_5 / kg), modul de diferenţiere relativă a orizontului A hortic pe baza conţinutului de fosfor este prezentat în figura 12.

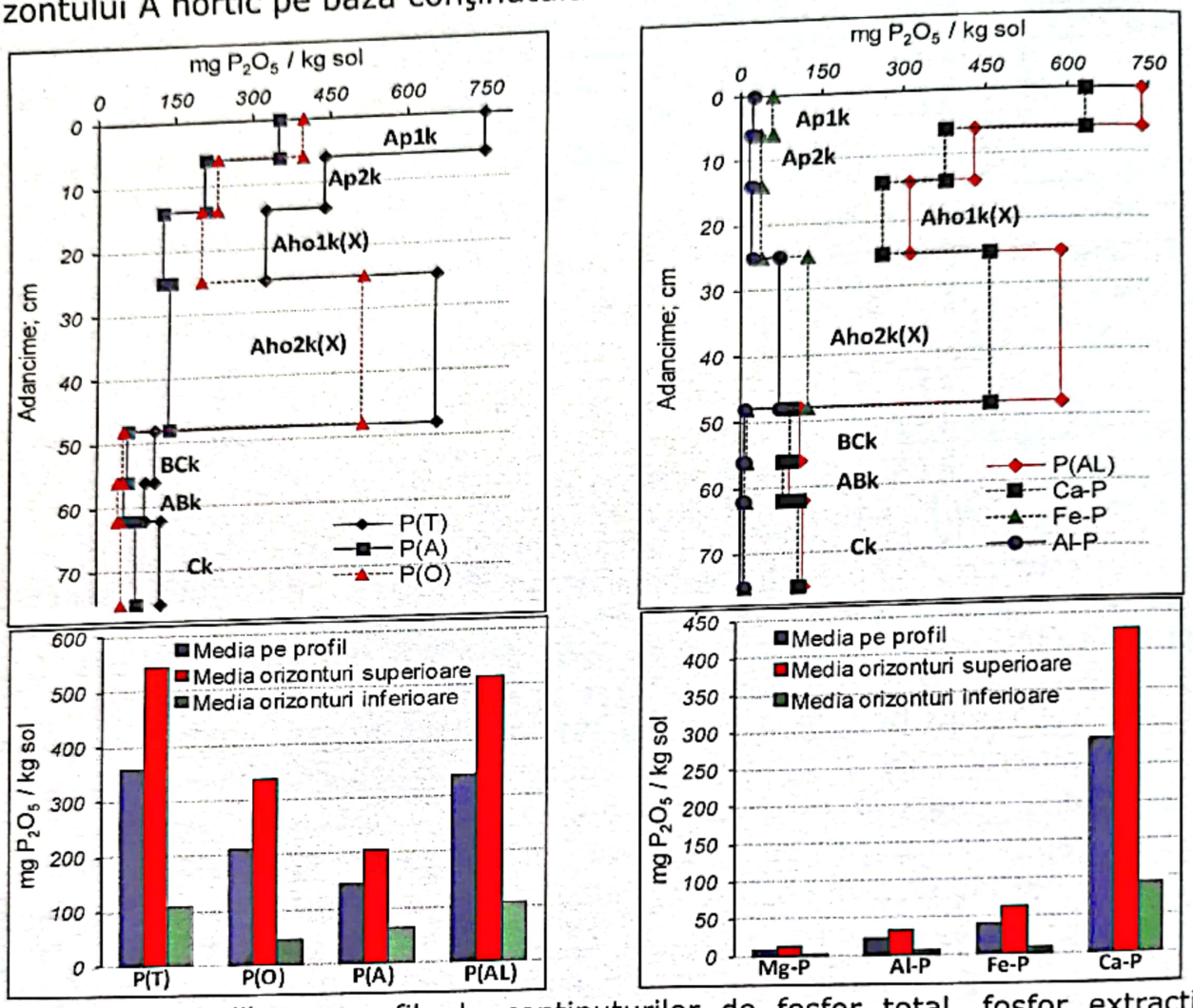


Figura 11. Variaţiile pe profil ale conţinuturilor de fosfor total, fosfor extractibil (metoda acetat-lactat), precum şi a principalelor forme de ocurenţă ale fosforului pentru cazul Antrosolului hortic-fragipanic din sera Copou-USAMV Iaşi (profilul IS-1) [după *D. Bulgariu et al., 2016*, cu modificări]. P(T) – conţinutul total de fosfor. P(A) – conţinutul de fosfor anorganic. P(O) – conţinutul de fosfor organic. P(AL) – conţinutul de fosfor extractibil (metoda cu acetat-lactat). Ca-P: fosfaţi de calciu. Fe-P: fosfaţi de fier. Al-P: fosfaţi de aluminiu. Mg-P: fosfaţi de magneziu. Orizonturi superioare – situate deasupra orizontului fragipanic Aho2k(x). Orizonturi inferioare: situate sub orizontul fragipanic.

Principala problemă emergentă din propunerea pentru redefinirea orizontului A hortic pe baza conţinutului de fosfor extractibil o constituie necesitatea modificării, eventual a schimbării, metodei uzuale (Egnèr-Riehm-Domingo) de determinare a fosforului extractibil. În literatura de specialitate sunt prezentate mai multe neajunsuri ale metodelor curente de determinare a fosforului extractibil din soluri, precum şi o serie de corecţii care trebuie aplicate rezultatelor experimentale, astfel încât acestea să fie concordante cu alţi parametri fizico-chimici ai solurilor [*J. Murphy et al., 1982; A.M. Wolf şi*

Scanned with OKEN Scanner

D.E. Baker, 1985; H. Tiessen şi J.O. Moir, 1993; S. Kuo, 1996; T.G. Zhang et al., 2004; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006; K. Chander et al., 2008; B. Gutiérrez et al., 2011]. Pentru determinarea, atât a conţinutului total de fosfor din soluri, cât şi a formelor de ocurenţă ale acestuia, *D. Bulgariu şi colab.* (2009; 2014) au propus o metodă bazată pe principiile extracţiei secvenţiale solid-lichid, care pare a fi o alternativă acceptabilă pentru metoda Egnèr-Riehm-Domingo.

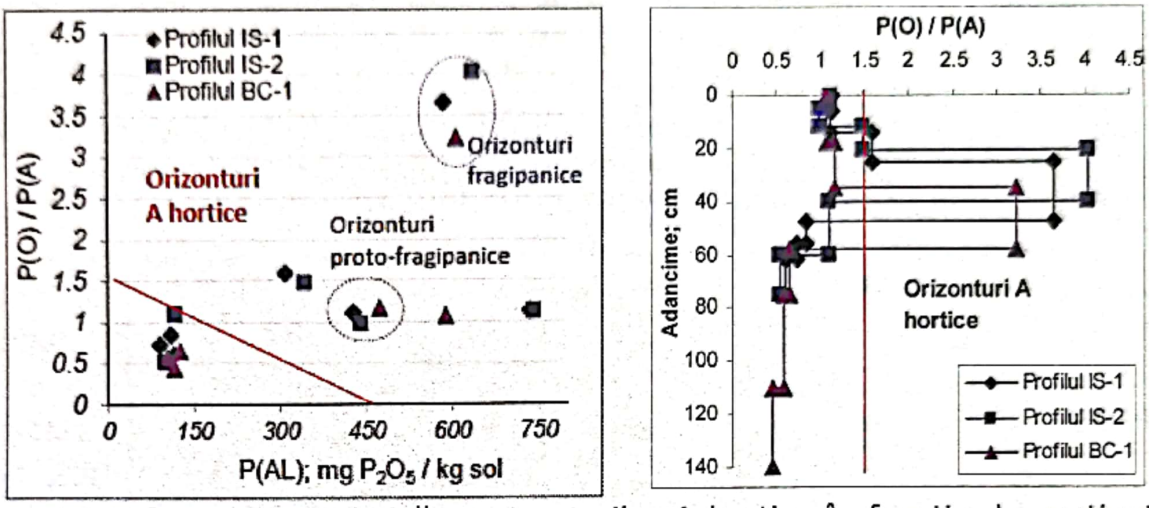


Figura 12. Diferenţierea relativă a orizonturilor A hortice în funcţie de conţinutul de fosfor extractibil (metoda acetat–lactat) şi raportul conţinuturilor de fosfor organic şi fosfor anorganic [date după *F. Filipov et al., 2008* – profilul BC-1; *D. Bulgariu et al., 2009* – profilele IS-1 şi IS-2]. Profilele IS-1 şi IS-2: sera Copou-USAMV Iaşi (culturi legumicole). Profilul BC-1: seră S.C.D.L. Bacău (culturi legumicole).

Limita minimă a conţinutului de fosfor extractibil, propusă pentru orizonturile A hortice, se va avea în vedere şi la definirea subtipului şi / sau a caracterului arhic (soluri din site-uri arheologice) [*secţiunea IV.5*].

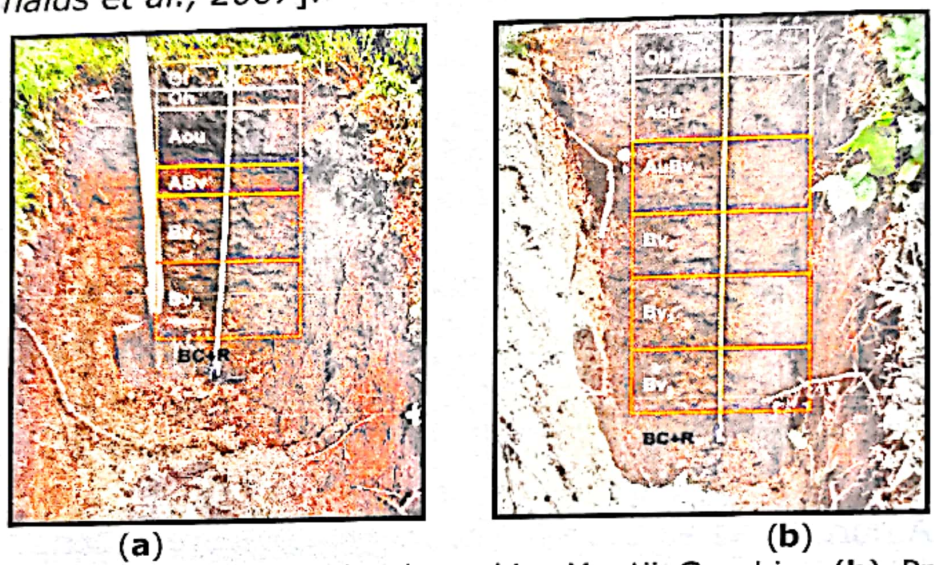
III.4. Definirea caracterelor allofanic şi neallofanic în cadrul proprietăţilor andice

Proprietăţile andice *„sunt determinate de prezenţa în sol a unor cantităţi apreciabile de allofan, imogolit, ferihidrit sau complecşi alumino-humici"* [*SRTS 2012*]. Aceste proprietăţi se regăsesc în cazul tipului Andosol şi / sau a subtipului andic, cu anumite particularităţi şi limite de conţinut [*figura 13*]. În SRTS 2012 nu există o diferenţiere a Andosolurilor formate pe vitroclaste faţă de cele formate pe roci eruptive, motiv pentru care propunem definirea caracterelor allofanic şi neallofanic în cadrul proprietăţilor andice pe baza unor valori de referinţă ale următoarelor raporturi: **(i)** conţinutul de vitroclaste / conţinutul de rocă din materialul parental; **(ii)** conţinutul de allofan / caolinit; **(iii)** conţinutul de aluminiu extractibil în oxalat / aluminiu extractibil în pirofosfat [*C. Rusu et al., 2007; 2008; 2010; 2012; 2016; D. Bulgariu et al., 2007; C. Rusu şi D. Bulgariu, 2016*]. Valorile limită ale acestor raporturi, precum şi modul de aplicare în practică a celor trei criterii de diferenţiere,

Scanned with OKEN Scanner

sunt precizate la prezentarea necesităţii introducerii subtipurilor allofanice şi neallofanice ale Andosolurilor [*secţiunea IV.4*].

Diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice pentru tipul Andosol este o problemă de noutate în literatura pedologică din România, puţin abordată şi incomplet soluţionată până în prezent. De remarcat şi faptul că nici în WRB-SR, după cum nici în alte sisteme taxonomice naţionale, nu există criterii clare pe baza cărora să se poată realiza diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice ale Andosolurilor. Pentru diferenţierea Andosolurilor allofanice de cele neallofanice în literatura de specialitate sunt prezentate diferite metode bazate, în principal, pe corelaţiile intrinseci dintre indicatorii de diagnostic specifici, respectiv anumiţi parametri pedogeochimici [*P. Quantin, 1982; S. Shoji et al., 1993; Ó. Arnalds, 2004; M. Kleber et al., 2004; Ó. Arnalds et al., 2007*].



(a) (b)

Figura 13. (**a**) Profilul MG-8: andosol cambic, Munţii Gurghiu. (**b**) Profilul MG-16: andosol cambic-histic, Munţii Gurghiu [*C. Rusu et al., 2008*].

La formularea criteriilor de diferenţiere a subtipurilor allofanice şi neallofanice ale Andosolurilor s-au avut în vedere indicatorii utilizaţi frecvent în practică, care pot fi determinaţi cu precizie ridicată prin metode relativ simple şi accesibile în majoritatea laboratoarelor de analiză a solurilor. La stabilirea acestor criterii s-a ţinut cont nu numai de necesitatea realizării unei diferenţierii cât mai precise a Andosolurilor allofanice şi neallofanice din România, ci şi de posibilitatea stabilirii unor corelaţii între subtipurile şi varietăţile de Andosoluri din România şi alte zone din lume, ceea ce, în ultimă instanţă, ar putea conduce la o mai bună compatibilizare între SRTS-2012, WRB-SR şi alte sisteme de clasificare naţionale.

III.5. Eliminarea subtipului calcaric de la Faeoziomuri

Această cerinţă este argumentată de neconcordanţa clară dintre definiţia *tipului Faeoziom* (*„fără orizont Cca sau concentrări de carbonaţi secundari în primii 125 cm"* – *SRTS 2012*, p. 61) şi cea a *subtipului calcaric* (*„având*

Scanned with OKEN Scanner

carbonaţi de la suprafaţă sau până la baza orizontului A, dar cel mult până la 50 cm" – *SRTS 2012*, p. 69). Pe cale de consecinţă, subtipul calcaric nu poate fi compatibil cu tipul Faeoziom, ceea ce generează dificultăţi semnificative de încadrare a solurilor de tip Pseudorendzină [*SRCS, 1980*], „retrogradate" la nivel de subptip (pararendzinic, *SRTS 2012*), dar ataşat tot Feoziomurilor. Astfel, fostele Pseudorendzine tipice pot fi echivalente doar cu Faeoziomurile pararendzinice, cele cambice cu Faeoziomuri cambice-pararendzinice, iar cele argiloase cu Faeoziomuri argice-pararendzinice. Aceasta este însă o „soluţie de avarie", întrucât pentru toate subtipurile pararendzinice materialele parentale sunt constituite din roci carbonatice preponderent neconsolidate (argile şi marne carbonatice, gipsuri şi tufuri calcaroase etc.), ceea ce presupune prezenţa masivă a carbonaţilor (îndeosebi primari) în primii 75 cm ai solului. De aceea, pentru subtipul pararendzinic al faeoziomurilor nu trebuie luată în consideraţie limita de 125 cm de apariţie a carbonaţilor, motiv pentru care soluţia viabilă este reintroducerea tipului Pararendzină, realitate certă a învelişului pedologic din unităţile deluroase şi de podiş ale României, sol mult mai bine reprezentat decât alte entităţi tipologice din actualul sistem de clasificare (Alosol, Limnosol etc.) [*N. Barbu, 1987; Gh. Lupaşcu, 1998; Gh. Ianoş, 2004; C. Grigoraş et al., 2006; C. Rusu et al., 2016*].

Pentru păstrarea caracterului unitar al sistemului se poate utiliza subtipul pararendzinic (prezent în cadrul unor cernoziomuri şi / sau faeoziomuri) şi se recomandă introducerea tipului Pararendzină, menţionat şi în alte sisteme taxonomice ale ţărilor europene (vezi de exemplu, *pseudorenzy* din sistemul taxonomic polonez).

IV. NECESITATEA (RE)INTRODUCERII DE NOI CLASE, TIPURI ŞI SUBTIPURI DE SOL

SRTS 2012 reprezintă un sistem taxonomic deschis, ceea ce permite introducerea unor noi entităţi, atât în cadrul taxonilor de rang superior (clasă, tip, subtip), cât şi a celor de rang inferior (varietate, specie, familie şi varietate de sol). Deşi ordinea de prezentare a claselor, tipurilor şi subtipurilor de sol nu este în concordanţă cu criteriile unei clasificări genetico-geografice, există însă o tendinţă de grupare a solurilor pe considerente genetice, începând cu solurile tinere şi superficiale, continuând cu cele de expresie zonală, iar mai apoi cu cele condiţionate de natura materialului parental, de excesul de umiditate, de săruri solubile şi de sodiu, urmate de solurile organice şi cele de influenţate puternic de intervenţia antropică.

Sistemul în cauză permite însă şi completări sau modificări având în vedere dinamismul domeniului şi nevoia de a clarifica chestiuni punctuale care vizează geneza, repartiţia teritorială, proprietăţile şi însuşirile specifice, dar şi utilizarea resursei de sol în varii domenii de activitate: agricultură, silvicultură, construcţii şi amenajări urbane sau rurale etc. Din această perspectivă, vom

Scanned with OKEN Scanner

prezenta câteva propuneri de completare a Sistemului Român de Taxonomie a Solurilor (SRTS 2012), în ideea de a trata echilibrat rolul deţinut de alcătuirea granulometrică a solului, de specificitatea unor procese geomorfologice (aluvionare şi coluvionare), de compoziţia chimico-mineralogică a unor roci şi materiale parentale, de intervenţia antropică actuală sau din diferite etape de evoluţie a societăţii umane etc.

IV.1. Necesitatea introducerii clasei Arenisoluri

În actualul sistem taxonomic s-a renunţat la subtipurile condiţionate de texturi extreme, fine (subtip pelic), respectiv grosiere (subtip psamic), dar s-a definit o clasă a texturilor fine (peste 45 % argilă sub 0,002 mm, cf. definiţiei), clasa Vertisoluri, marcată de prezenţa proprietăţilor contractilo-gonflante (z) şi / sau a unui orizont vertic (y), ceea ce presupune individualizarea a două tipuri de sol: Vertosol (proprietăţi contractilo-gonflante şi orizont vertic – Bzy) şi Pelosol (proprietăţi contractilo-gonflante – Bz şi eventual orizont vertic) [*SRTS – 2012*].

În consecinţă, argilele contractile (gonflante) şi necontractile (non-gonflante) sunt relaţionate la nivelul învelişului pedologic cu o clasă (Vertisoluri) şi două tipuri de sol (Vertosol şi Pelosol), în timp ce la cealaltă extremitate texturală, prezenţa nisipurilor nu este marcată decât de definirea tipului Psamosol, inclus în categoria Protisolurilor. Astfel, definiţia actuală a Psamosolului presupune un sol *„dezvoltat pe material parental grosier, remaniat eolian, având cel puţin în primii 50 cm textură grosieră sau grosier-mijlocie (sub 12 % argilă)"* [*SRTS 2012*]. În aceste condiţii, toate celelalte soluri cu texturi grosiere, dezvoltate pe nisipuri fluviale, lacustre sau marine sunt încadrate eronat, din lipsa unui taxon care să definească în mod corect această situaţie.

Din aceste motive, propunem introducerea unei noi clase de sol – ***Arenisoluri***, existentă şi în clasificarea internaţională [*WRB-SR*], care să grupeze toate solurile dezvoltate pe material parental grosier, având cel puţin în primii 50 cm textura grosieră sau grosieră-mijlocie, cu peste 55 % nisip şi sub 12 % argilă. Această clasă va putea fi reprezentată prin două tipuri:

- *Arenosol*, pentru care materialul parental este reprezentat prin nisipuri formate „in situ" (caracterizate printr-o granuloclasare în general slabă, un conţinut relativ ridicat de minerale melanocrate şi minerale grele, de prezenţa predominantă a clastelor angulare, mediu / puternic corodate, cu frecvente depuneri, concreşteri şi pseudomorfoze de compuşi chimico-mineralogici pedogenetici, valori relativ ridicate ale susceptibilităţii magnetice).
- *Psamosol* care îşi păstrează caracteristicile morfogenetice principale din actualul sistem taxonomic şi care se asociază cu nisipuri remaniate eolian „ex situ" – figura 14 (caracterizate printr-o granuloclasare în general bună, un conţinut relativ scăzut de minerale melanocrate şi minerale grele, prin

Scanned with OKEN Scanner

prezenţa predominantă a clastelor rotunjite, slab corodate şi absenţa / dezvoltarea slabă a concreşterilor sau pseudomorfozelor de compuşi chimico-mineralogici de origine pedogenetică, valori relativ mici ale susceptibilităţii magnetice) [*C. Rusu et al., 2016*].

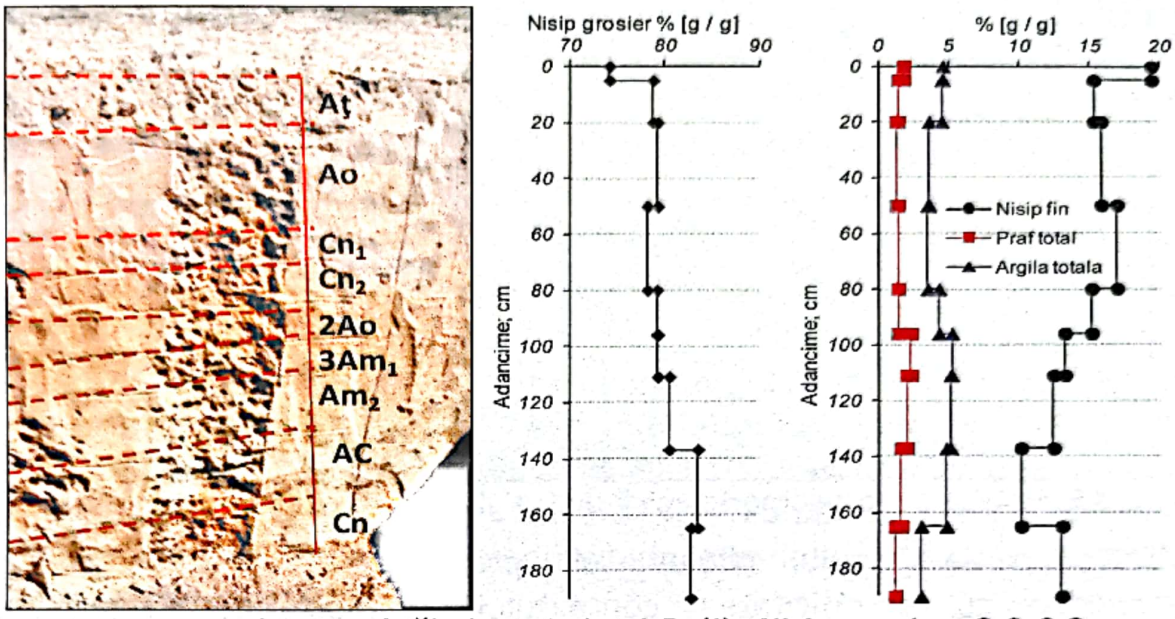


Figura 14. Psamosol eutric (Dăbuleni, judeţul Dolj). Nisip grosier: 2,0-0,2 mm. Nisip fin: 0,20-0,02 mm. Praf total: 0,020-0,002 mm. Argila totală: < 0,002 mm. Fotografie profil - după *D. Răducu* şi *Şt. Pavel* [din *R. Mocanu et al., 2012*]; analiza granulometrică – date după *I. Calciu* [din *R. Mocanu et al., 2012*].

Corelarea tipului Psamosol din SRTS 2012 cu WRB-SR se poate realiza extrem de simplu, întrucât în sistemul internaţional există *caracterul eolic*. Astfel, s-ar evita forţările de încadrare taxonomică, unde frecvent solurile nisipoase de la nivelul versanţilor din unităţile deluroase şi de podiş sunt prezentate, fie ca Regosoluri sau Eutricambosoluri, în timp ce solurile nisipoase din lunci, deltă sau zona litorală sunt frecvent tratate ca Psamosoluri, uneori fără să fie vorba de remaniere eoliană. Pentru tipul Arenosol subtipurile posibile sunt: entic, eutric, distric, salinic, scheletic etc., în timp ce pentru tipul Psamosol subtipurile sunt cele precizate în SRTS 2012.

IV.2. Reintroducerea tipului Coluviosol

În SRCS 1980, Coluviosolul reprezintă un tip de sol în sine, ulterior fiind asimilat subtipului coluvic al Aluviosolurilor [*SRTS, 2003, 2012*]. Această asimilare din actualul sistem este forţată şi contravine, atât definiţiei Aluviosolului, cât şi subtipului coluvic. Astfel, Aluviosolurile sunt dezvoltate exclusiv pe materiale parentale aluvice (*ss. Geomorfologic*), în timp ce depozitele coluviale reprezintă efectul acumulărilor de la baza versanţilor [*figura 15*]. În acest context, trebuie modificată şi definiţia subtipului coluvic [*SRTS 2012, p. 70*], materialul coluvial fiind, atât nehumifer, cât şi humifer, caz în care un Coluviosol cu acumulare de material de sol din orizontul superior humifer poate fi cumulic (subtip sau varietate – cu caracter cumulic).

Scanned with OKEN Scanner

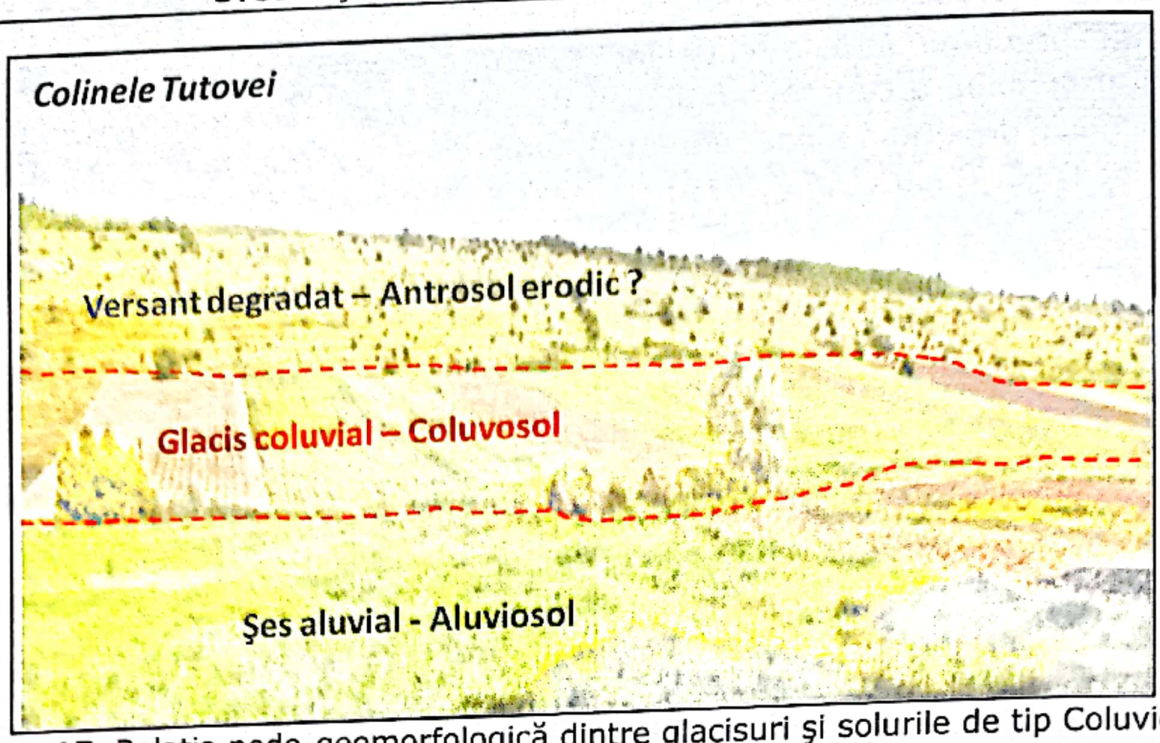


Figura 15. Relaţia pedo-geomorfologică dintre glacisuri şi solurile de tip Coluviosol.

Introducerea tipului Coluviosol presupune corelarea condiţiilor pedogenetice cu specificitatea contextului geomorfologic, rezolvând o problemă certă de încadrare taxonomică a solurilor de pe forme de relief de racord de tipul glaciesurilor. Prin introducerea acestui tip, existent şi în alte sisteme de clasificare (*Koluvisol* – sistemul austriac; *Kolluvioler* – sistemul eleveţian etc.) pot fi definite ca subtipuri: distric, eutric, molic, cumulic (?), stagnic, gleic, salinic, sodic, eventual scheletic [*T. Zádorová et al., 2011; C. Rusu et al., 2016*].

IV.3. Reintroducerea tipului Pararendzină

Ca şi în cazul precedent, în SRCS-1980 tipul de sol denumit Pseudorendzină era clar definit, iar toate hărţile şi materialele cartografice de după 1980 indicau prezenţa acestui tip de sol, îndeosebi în aria subcarpatică, cât şi în unele unităţi de podiş (Depresiunea Colinară a Transilvaniei, Podişul Moldovei etc.) [*N. Barbu, 1987; Gh. Lupaşcu, 1998; Gh. Ianoş, 2004; C. Grigoraş et al., 2006*]. Ulterior, s-a renunţat la acest tip de sol care a fost asimilat Faeoziomurilor, alături de multe alte soluri (soluri cenuşii, soluri negre clinohidromorfe, lăcovişti etc). Argumentul principal pentru separarea acestor soluri de Faeoziomuri este oferit de prezenţa carbonaţilor reziduali (legaţi de specificitatea materialelor parentale carbonatice) în procente foarte mari (peste 40 %) pe profilul de sol, fapt exclus prin definiţia Faeoziomurilor.

Sub aspect terminologic, poate fi păstrată denumirea iniţială (pseudorendzină), iar cea nou propusă (Pararendzină) este în deplin acord cu subtipul pararendzinic, existent în *SRTS-2012*. Astfel, la nivel de subtip pot fi definite următoarele situaţii: tipică, calcarică, cambică, argică, vertică, stagnică, gleică, clinogleică şi scheletică.

Scanned with OKEN Scanner

Introducerea tipului Pararendzină ar rezolva problema diferenţierii mult mai clare a Faeoziomurilor, care ar corespunde îndeosebi fostelor soluri cernoziomoide şi cenuşii, rămânând de rezolvat situaţia unor soluri cu exces de umiditate din SRCS-1980 (lăcovişti, soluri negre clinohidromorfe).

IV.4. Introducerea subtipului allofanic şi neallofanic pentru tipul Andosol

Aşa cum am prezentat anterior [*paragraful III.4*], pentru diferenţierea şi caracterizarea subtipurilor allofanice şi neallofanice pentru tipul Andosol sunt propuse trei raporturi cu anumite valori de referinţă, după cum urmează [*C. Rusu et al., 2007; 2008; 2010; 2011; 2012; 2016; C. Rusu şi D. Bulgariu, 2007; 2016*]:

Subtipul allofanic: (**i**) valoarea supraunitară a raportului conţinut de vitroclaste / conţinut de rocă eruptivă din materialul parental [*figurile 16; 19.a*]; (**ii**) valoarea supraunitară a raportului conţinut de allofan / conţinut de caolinit [*figurile 17; 19; 23*]; (**iii**) valoarea ≥ 0,75 pentru raportul conţinut de aluminiu extractibil în oxalat / conţinut de aluminiu extractibil în pirofosfat [*figurile 18; 19.b; 20*].

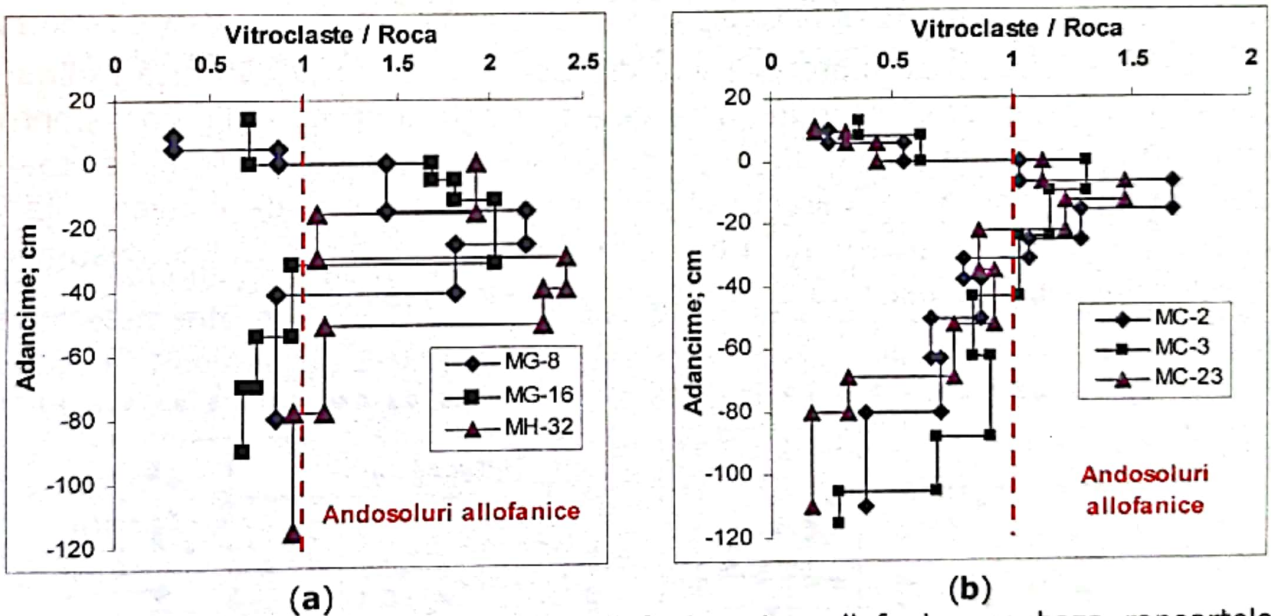
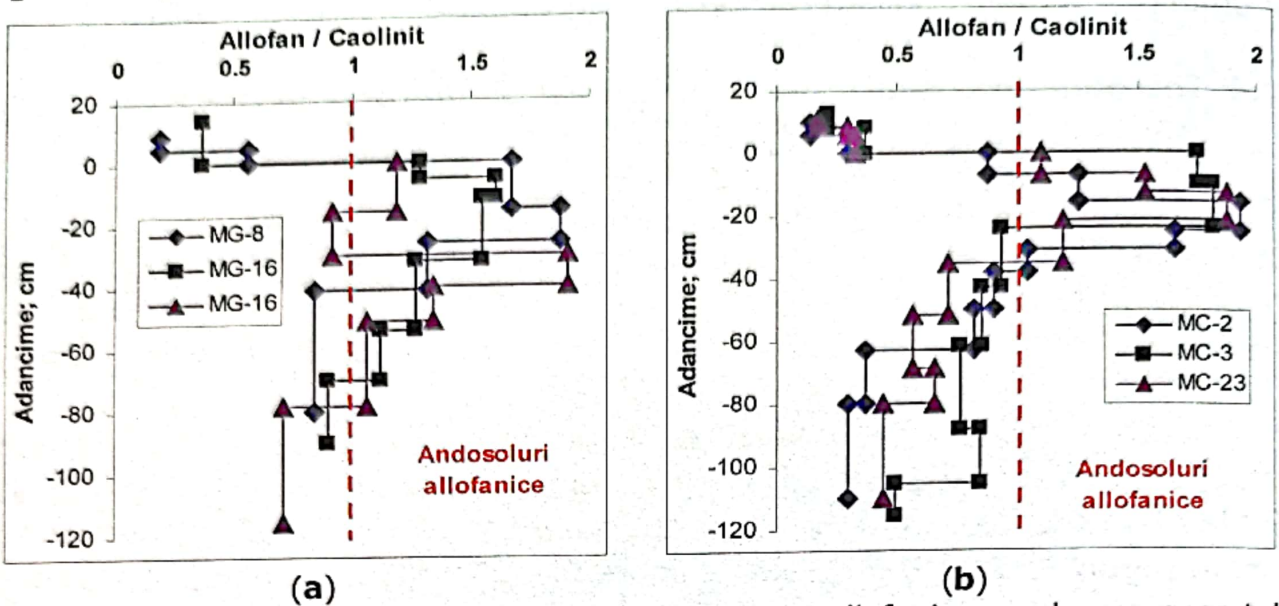


Figura 16. Diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice pe baza rapoartelor dintre conţinuturile de vitroclaste şi de rocă eruptivă din materialul parental. În figură sunt date valorile pentru şase profile reprezentative de Andosoluri din România: (**a**) profilele MG-8 / Andosol cambic şi MG-16 / Andosol cambic-histic din Munţii Gurghiu, profilul MH-32 / Andosol cambic-histic din Munţii Harghita; (**b**) profilele MC-2, MC-3 şi MC-23 / Andosoluri cambice din Munţii Călimani [date după *C. Rusu et al., 2007; 2008; 2012; 2016; D. Bulgariu et al., 2007; C. Rusu şi D. Bulgariu, 2012; 2016*].

Subtipul neallofanic: (**i**) valoarea subunitară a raportului conţinut de vitroclaste / conţinut de rocă eruptivă din materialul parental [*figurile 16; 19.a*]; (**ii**) valoarea subunitară a raportului conţinut de allofan / conţinut de

Scanned with OKEN Scanner

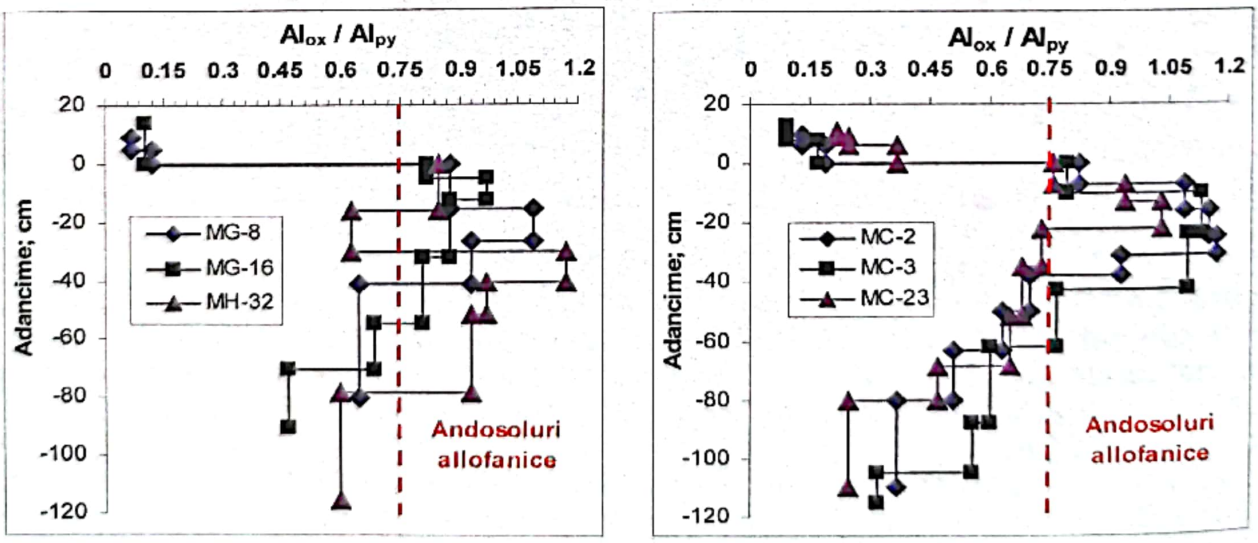
caolinit [*figurile 17; 19; 23*]; (**iii**) valoarea < 0,75 pentru raportul conţinut de aluminiu extractibil în oxalat / conţinut de aluminiu extractibil în pirofosfat [*figurile 18; 19.b; 20*].



(a) (b)

Figura 17. Diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice pe baza rapoartelor dintre conţinuturile de allofan şi de caolinit [date după *C. Rusu et al., 2007; 2008; 2012; 2016; D. Bulgariu et al., 2007*]. Alte detalii în figura 16.

Deoarece raportul materiale vitroclastice / rocă efuzivă variază în limite foarte largi în teritoriu, propunem ca cele trei criterii să fie obligatorii pentru primii 50 cm ai solului mineral. În practică este recomandat să se aplice toate cele trei criterii propuse, caracterul allofanic fiind precizat de convergenţa a cel puţin două dintre acestea. În acest mod se reduce incertitudinea estimării caracterului allofanic cauzată de imprecizia datelor analitice.

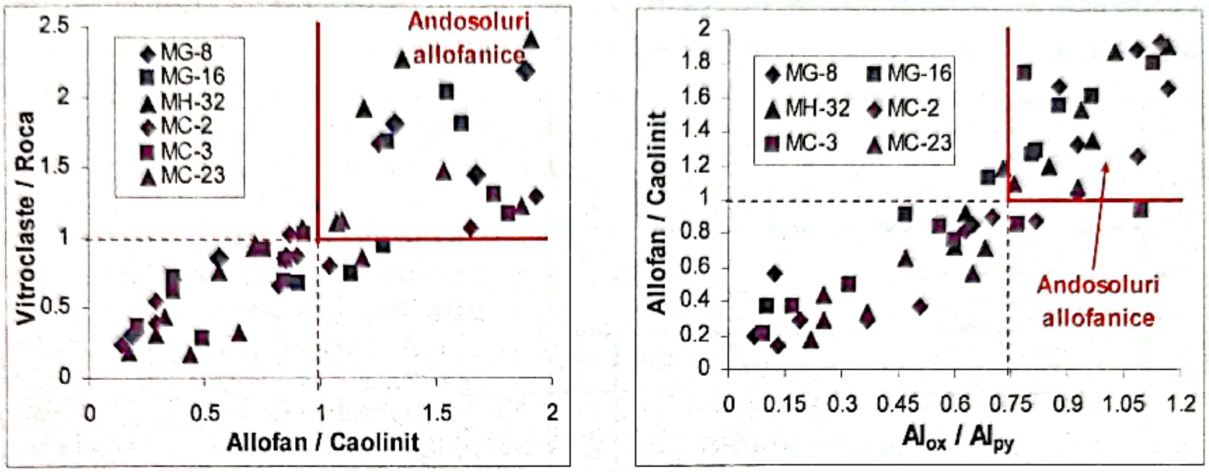


(a) (b)

Figura 18. Diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice pe baza raportului dintre conţinuturile de aluminiu extractibil în oxalat (Al_{ox}) şi de aluminiu extractibil în pirofosfat (Al_{py}) [adaptare după *S. Shoji et al., 1993*]. Detalii în figura 16 [date după *C. Rusu et al., 2007; 2008; 2012; 2016; C. Rusu şi D. Bulgariu, 2012; 2016*].

Scanned with OKEN Scanner

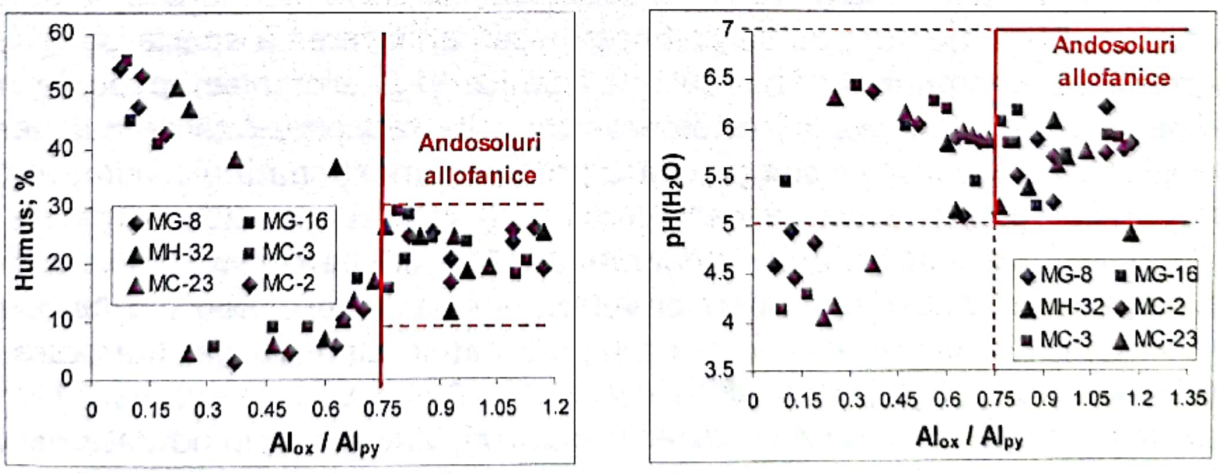
Diagramele din figurile 19-21 şi 23 se pot utiliza complementar criteriilor propuse pentru estimarea relativă a domeniilor de stabilitate a Andosolurilor allofanice, iar aplicate împreună cu cele trei criterii, reduc semnificativ gradul de imprecizie la estimarea caracterului allofanic [*C. Rusu şi D. Bulgariu, 2012; 2014; C. Rusu et al., 2016*].



(a) (b)

Figura 19. Diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice şi estimarea relativă a domeniilor de stabilitate a Andosolurilor allofanice din România pe baza rapoartelor vitroclaste / rocă efuzivă, aloffan / caolinit şi aluminiu extractibil în oxalat / aluminiu extractibil în pirofosfat [date după *C. Rusu et al., 2016*]. Alte detalii în figura 16.

În afara criteriilor propuse de noi, pentru diferenţierea subtipurilor allofanic şi neallofanic ale Andosolurilor se pot utiliza şi alţi parametri: pH-ul determinat în apă distilată, conţinutul de humus, capacitatea totală de schimb ionic cationic, gradul de retenţie a fosforului, conţinutul total de microelemente etc. [*P. Quantin, 1982; S. Shoji et al., 1993; Ó. Arnalds et al., 2007; C. Rusu et al., 2016*].



(a) (b)

Figura 20. Diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice şi estimarea relativă a domeniilor de stabilitate a Andosolurilor allofanice din România [date după *C. Rusu et al., 2016*]. pH(H_2O) – pH-ul determinat în apă distilată (raport de amestecare 1 : 2,5). Alte detalii în figura 16.

Scanned with OKEN Scanner

În practică, numai pe baza parametrilor menţionaţi anterior nu se poate realiza decât o discriminare estimativă a caracterelor allofanice şi neallofanice în cadrul proprietăţilor andice, de multe ori grevată de grade ridicate de imprecizie. Însă, prin corelarea raţională a acestor parametri cu cele trei rapoarte propuse de noi, problema diferenţierii subtipurilor allofanice şi neallofanice ale Andsolurilor poate fi rezolvată într-o manieră relativ simplă şi cu o precizie acceptabilă [*figurile 19-21; 23*].

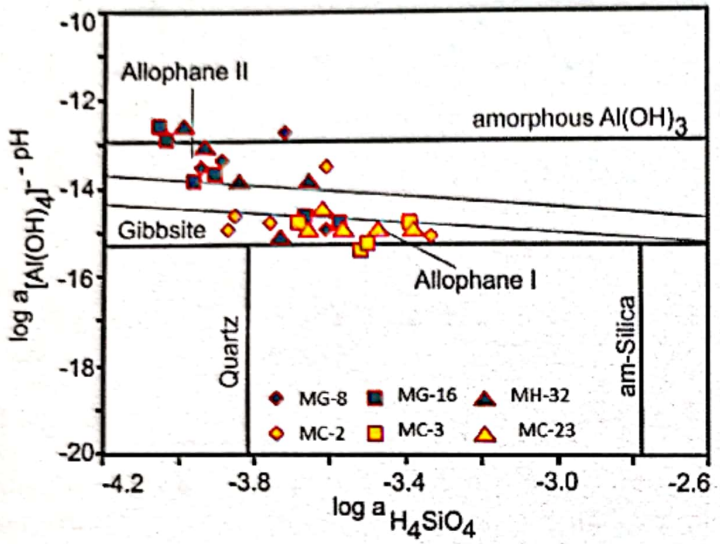


Figura 21. Diagrama de echilibru pentru allofanul din Andosolurile din România (detalii în *figura 16*). Calculele au fost realizate pentru sistemul SiO_2–Al_2O_3–H_2O la echilibru în condiţiile fizico-chimice din Andosoluri, la 25°C, pe baza rezultatelor proprii şi a datelor termodinamice preluate după *T.J. Ahrens* şi *S.M. McLennan* (2013), *G.M. Anderson* şi *D.A. Crerar* (1993), *R.A. Robie et al.* (1978).

În literatura de specialitate apar doar sporadic studii care abordează problema diferenţierii subtipurilor allofanice şi neallofanice, sub argumentul că această problemă nu este una de interes practic (pedologic, agrotehnic, agrochimic etc.), ci mai mult de interes ştiinţific. În plus, o serie de specialişti din diferite domenii aplicative ale Ştiinţei Solului consideră că diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice este dificil de realizat din motive de ordin analitic (aparatură şi echipamente de laborator sofisticate, metode de analiză greu de aplicat etc.). Din punctul nostru de vedere, cele menţionate nu se pot constitui ca argumente care să justifice o lipsă de interes a specialiştilor faţă de problema diferenţierii subtipurilor allofanice şi neallofanice, ci poate mai curând ca aspecte menite să estompeze anumite reticenţe faţă de adoptarea unor propuneri ca posibile soluţii pentru problema menţionată.

Valorile limită propuse pentru diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice ale Andosolurilor [*figurile 19-21; 23*] au fost stabilite prin prelucrarea statistică doar a datelor referitoare la Andosolurile din România. Aceste valori nu diferă însă foarte mult de datele similare din literatura de specialitate [*P. Quantin, 1982; S. Shoji et al., 1993; M. Kleber et al., 2004; T. Takahashi et al., 2006; Ó Arnalds et al., 2007*], diferenţele fiind determinate de particularităţile regionale ale învelişului de sol din ariile vulcanice din România (compoziţia chimico-mineralogică a materialelor parentale, condiţiile fizico-geografice şi dinamica proceselor pedogenetice etc.).

Domeniile de stabilitate pentru Andosolurile allofanice, delimitate în diagramele din *figurile 19-21* şi *23*, deşi se bazează pe valorile medii relative

Scanned with OKEN Scanner

ale parametrilor de corelaţie, rezultate din calcule statistice, sunt în bună concordanţă, atât cu datele fizico-chimice referitoare la condiţiile de formare şi de stabilitate ale allofanului, caolinitului şi altor minerale argiloase [*R.L. Parfitt şi J.M. Kimble, 1989; S. Shoji et al., 1993; G. Sposito, 1994; J.I. Drever, 2005*], cât şi cu rezultatele studiilor fizico-chimice realizate pe Andosolurile din România – figurile 22; 24; 25. De exemplu, din figura 20 se poate observa că Andosolurile allofanice din aria vulcanică a Carpaţilor Orientali sunt stabile într-un interval aproximativ de pH cuprins între 5 şi 6,5, corespunzător unui conţinut de humus cuprins între limitele aproximative 8,5 % şi maxim 30 %. Pe teritoriul României nu au fost identificate Andosoluri allofanice cu valori ale indicatorilor de diagnostic în afara intervalelor precizate anterior.

În acest context este de menţionat şi faptul că, în cazul Andosolurilor din aria vulcanitelor neogene a Carpaţilor Orientali, allofanul apare sub două forme diferite din punct de vedere al structurii şi compoziţiei chimice [*figurile 21; 23*]: (**i**) allofan silicios (allofan I) cu o valoarea raportului Al / Si ≤ 1,30 (varietate dominantă cantitativ în cazul andosolurilor din Nord-Vestul Carpaţilor Orientali şi Munţii Călimani); (**ii**) allofan aluminos (allofan II) cu o valoare a raportului Al / Si ≥ 1,75 (varietate dominantă cantitativ în cazul andosolurilor din Munţii Gurghiu şi Harghita).

Aparent, cele două forme ale allofanului se află într-un echilibru dinamic [*R.L. Parfitt şi J.M. Kimble, 1989; S. Shoji et al., 1993; G. Sposito, 1994*], însă datele experimentale indică faptul că este puţin probabilă existenţa unui astfel de echilibru. În condiţiile fizico-chimice ale Andosolurilor din aria vulcanică a Carpaţilor Orientali, cele două varietăţi de allofan se formează, cel mai probabil, prin procese diferite care evoluează în regim competitiv, fiind posibilă doar transformarea ireversibilă a allofanului II (aluminos) în allofan I (silicios) [*C. Rusu et al., 2007; 2008; 2010; 2012; 2016; D. Bulgariu et al., 2007*]. Din figura 21 se poate observa şi faptul că pentru valori ale raportului Al / Si cuprinse între 1,40 şi 1,70 nu apar Andosoluri allofanice, acest domeniu fiind specific pentru Andosolurile neallofanice şi mai ales pentru Districambosolurile andice (aspect evidenţiat mai cu seamă în cazul Munţilor Călimani) [*C. Rusu et al., 2016*]. Deocamdată, aspectele referitoare la formele de apariţie ale allofanului în Andosoluri, legăturile genetice dintre ele, precum şi influenţele acestora asupra proceselor de andosolizare nu sunt pe deplin lămurite.

Experienţa rezultată din cercetările pedologice şi pedogeochimice proprii întreprinse în munţii vulcanici din Nord-Vestul şi Vestul Carpaţilor Orientali [*C. Rusu et al. 1982-2016, D. Bulgariu et al., 2007*], coroborată cu rezultatele studiilor existente în literatura de specialitate [*A. Conea şi P. Ghinea, 1972; V. Codarcea, 1972; D. Edelstein-Heller et al., 1974; N. Barbu, 1987; N. Barbu et al., 1995; C. Donisă et al., 1998; E. Rusu, 2005; C. Grigoraş et al., 2006; O. Fehér et al., 2007; I. Vasiliniuc et al., 2007*], au evidenţiat faptul că există

Scanned with OKEN Scanner

diferenţieri semnificative ale manifestării proceselor andice în cazul solurilor evoluate pe materiale vitroclastice (sticlă şi cenuşă vulcanică) şi cele formate majoritar pe roci eruptive efuzive [*figurile 22; 24; 25*].

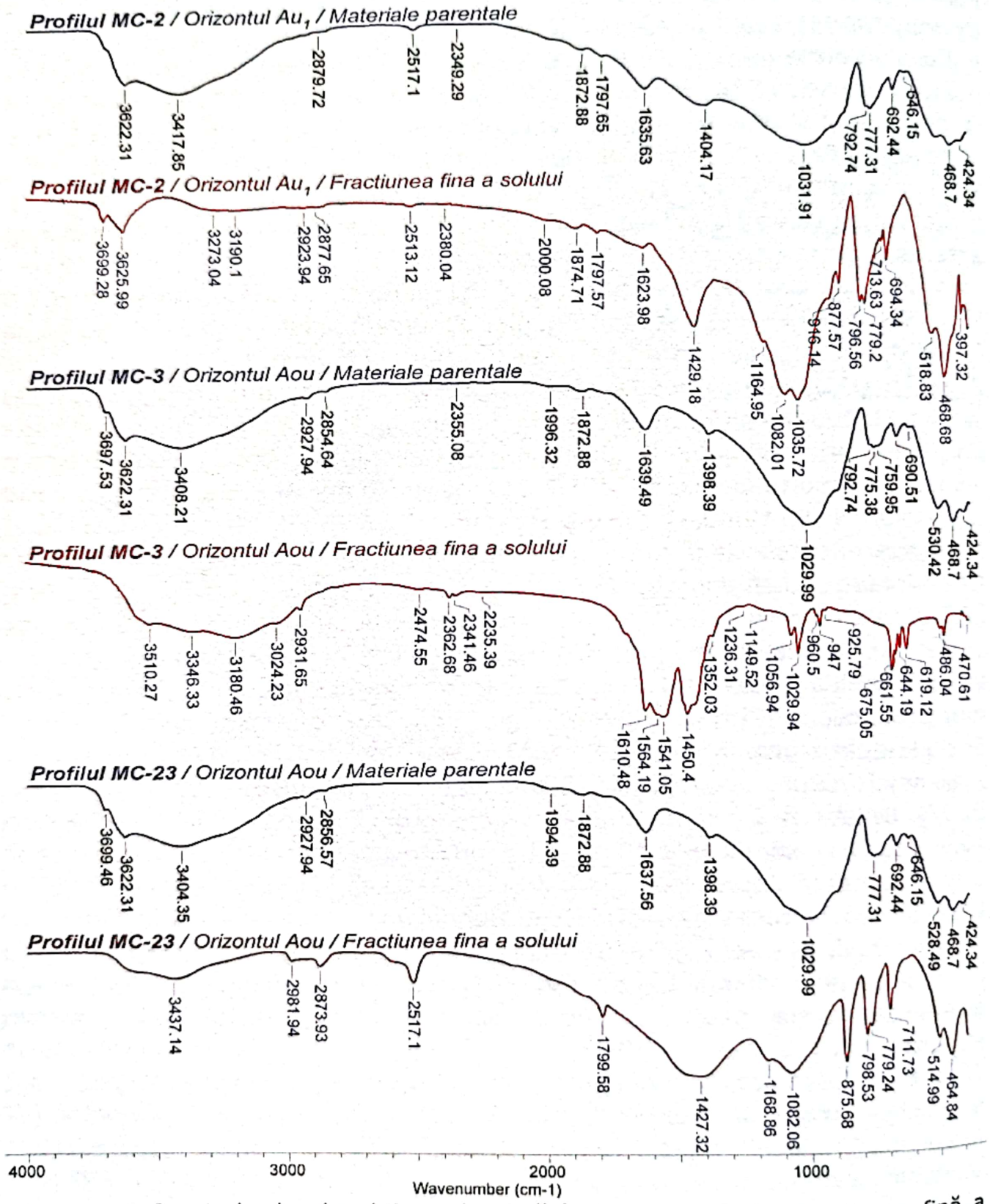


Figura 22. Spectrele de absorbţie moleculară în infraroşu pentru fracţiunea fină a solului şi materialele parentale din orizonturile a trei profile reprezentative de Andosoluri din Munţii Călimani [*C. Rusu et al., 2016*]. Alte detalii în figura 16.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul andosolurilor din aria vulcanică a Carpaţilor Orientali, substratul litologic predominant vitroclastic favorizează, în majoritatea cazurilor, formarea andosolurilor allofanice [*D. Bulgariu et al., 2007; C. Rusu et al., 2007; 2008; 2011; 2012; 2016; C. Rusu şi D. Bulgariu, 2016*]. Au fost puse în evidenţă şi andosoluri allofanice formate pe roci eruptive, însă frecvenţa de apariţie a acestora în teritoriu este foarte redusă. În anumite situaţii (cazul solurilor din Nord-Vestul Carpaţilor Orientali, din Munţii Călimani etc.), chiar dacă substratul litologic este predominant vitroclastic procesele pedogenetice nu au evoluat pe direcţia andosolizării, ci pe cu totul alte direcţii (iluviere, cheluviaţie etc.). Acest aspect este bine ilustrat, atât de rezultatele studiilor pedologice şi pedogeografice, cât şi de rezultatele analizelor fizico-chimice [*figurile 21-25*] prezentate în acest paragraf [*C. Rusu et al., 2007; 2009; 2010; 2012; C. Rusu şi D. Bulgariu, 2012; 2016*].

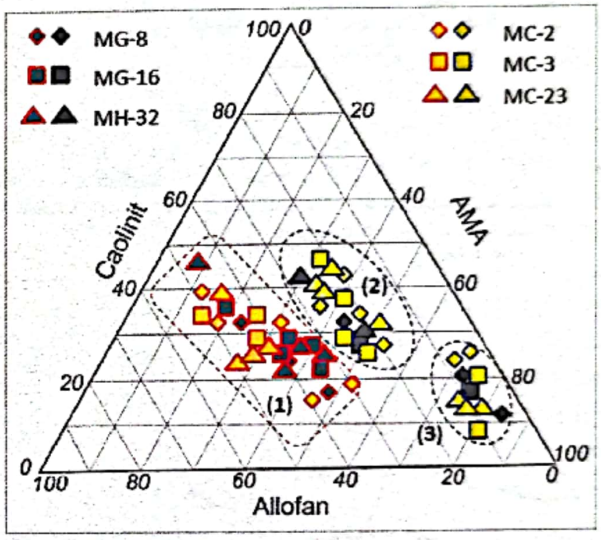


Figura 23. Principalele minerale argiloase din câteva Andosoluri reprezentative din România. Notaţii: AMA – alte minerale argiloase (smectite, illite etc.); (1) Andosoluri allofanice; (2) şi (3) Andsoluri neallofanice [date după *C. Rusu et al.*, 2016, *D. Bulgariu et al.*, 2007]. Alte detalii în figura 16.

În figura 23 se poate observa că, în funcţie de tipul şi conţinutul de minerale argiloase, Andosolurile din aria vulcanitelor neogene a Carpaţilor Orientali se grupează în trei domenii, unul corespunzător andosolurilor allofanice şi două corespunzătoare andosolurilor neallofanice, ceea ce evidenţiază existenţa a trei direcţii principale de evoluţie a proceselor pedogenetice. Din punctul nostru de vedere, existenţa substratului litologic predominant vitroclastic este o condiţie necesară, dar nu şi suficientă pentru formarea andosolurilor în general, respectiv a celor allofanice în particular. Din acest motiv, alături de primul criteriu de diferenţiere a Andosolurilor allofanice (raportul vitroclaste / rocă efuzivă din materialul parental), au fost propuse ca şi criterii de suficienţă rapoartele allofan / caolinit şi aluminiul extractibil în oxalat / aluminiul extractibil în pirofosfat.

Compuşii chimico-mineralogici din Andosolurile evoluate pe materiale vitroclastice nu diferă foarte mult (ca varietăţi şi mod de distribuţie în profile) de cazul Andosolurilor evoluate pe roci eruptive, însă apar diferenţe semnificative în ceea ce priveşte ponderea acestora şi mai ales modurile lor de ocurenţă şi de asociere [*figurile 22; 24; 25*]. De exemplu: asociaţiile

Scanned with OKEN Scanner

allofanului, imogolitului, oxizilor şi oxihidroxizilor de fier, aluminiului cu compuşii organic humici sau nehumici; gradul de cristalinitate a oxizilor şi oxihidroxizilor de fier, a gelurilor silicatice şi aluminosilicatice etc. [*C. Rusu et al., 2007; 2009; 2010; 2012; D. Bulgariu et al., 2007; C. Rusu şi D. Bulgariu, 2012; 2016*] Considerarea acestor aspecte ar putea aduce un plus de consistenţă criteriilor propuse sau ar putea constitui punctul de plecare pentru elaborarea altor criterii mai bune.

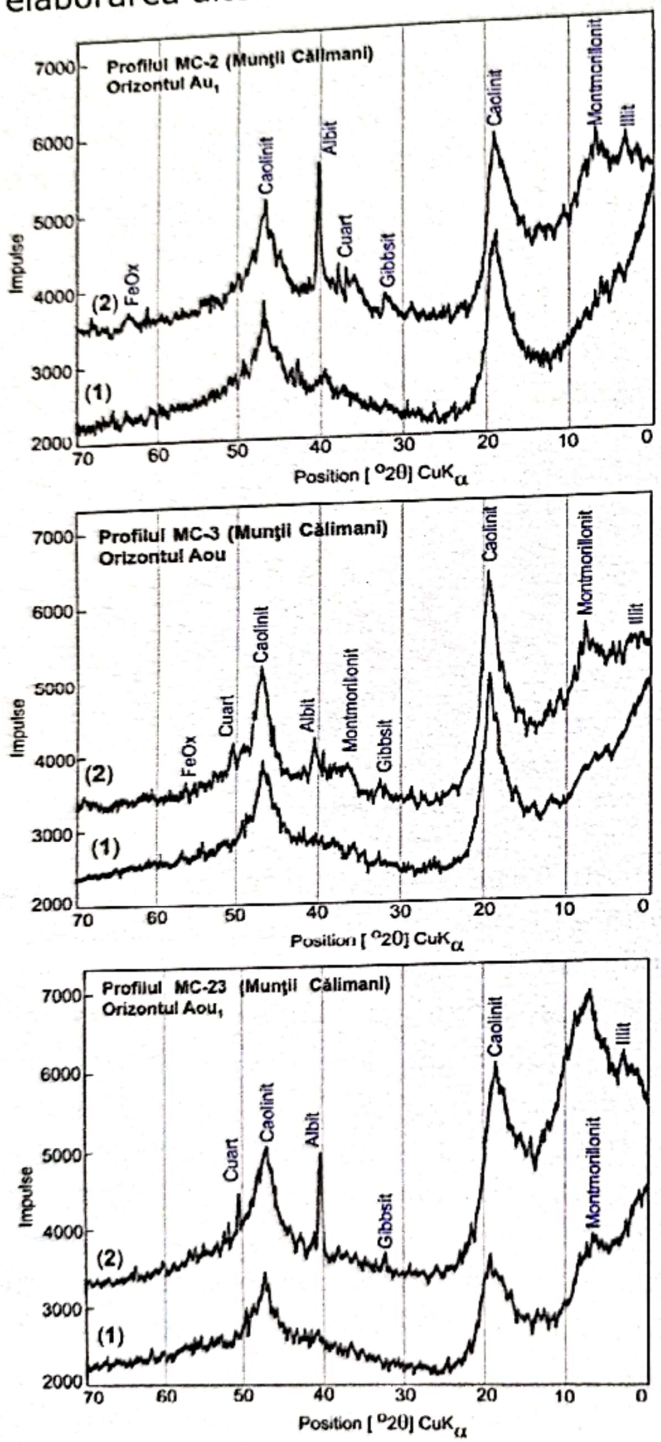


Figura 24. Spectrele de difracţie cu raze X (DRX) pentru fracţiunea fină a solului (**1**) şi materialele parentale (**2**) din orizonturile a trei profile reprezentative de Andosoluri din Munţii Călimani. Alte detalii în *figura 16*. Interpretarea spectrelor de difracţie cu raze X, corborată cu spectrele de absorbţie moleculară în infraroşu [*figura 22*], studiile microscopice [*figura 25*] şi rezultatele analizelor chimice, au arătat că în fracţiunea fină a solului componenţii chimico-mineralogici amorfi au o abundenţă relativ ridicată (evidenţiată de numărul mult mai redus de linii din spectrele DRX), iar majoritatea dintre aceştia fac parte din structurile complecşilor organo-minerali (fapt evidenţiat de spectrele de absorbţie moleculară în infraroşu - *figura 22*) specifici andosolurilor. În opinia noastră, caracterul andic şi respectiv allofanic poate fi mult mai riguros redat pe baza ponderii în soluri, a compoziţiei şi structurii acestor complecşi organo-minerali [*C. Rusu et al., 2016*].

În cazul Andosolurilor din aria vulcanică a Carpaţilor Orientali, allofanul (ca şi alte minerale argiloase amorfe), oxizii şi oxihidroxizii de fier se găsesc, în cea mai mare parte, în componenţa unor complecşi cu materia organică [*D.*

Bulgariu et al., 2007; C. Rusu et al., 2007; 2016]. Plecând de la observaţia că în geneza şi evoluţia Andosolurilor (şi nu numai !) compecşii organo-minerali au un rol determinant (cu mult subestimat în acest moment), considerăm că problema diferenţierii subtipurilor allofanice şi neallofanice ale Andosolurilor va putea fi soluţionată mai riguros incluzând în cadrul unor noi criterii de diferenţiere şi aspectele referitoare la tipurile, conţinuturile şi compoziţia chimico-mineralogică a complecşilor organo-minerali. În opinia noastră „informaţia pedogenetică" (în sens atribuit de *N. Florea, 2013*) este în mare parte inclusă şi conservată în structura şi compoziţia acestor complecşi organo-minerali.

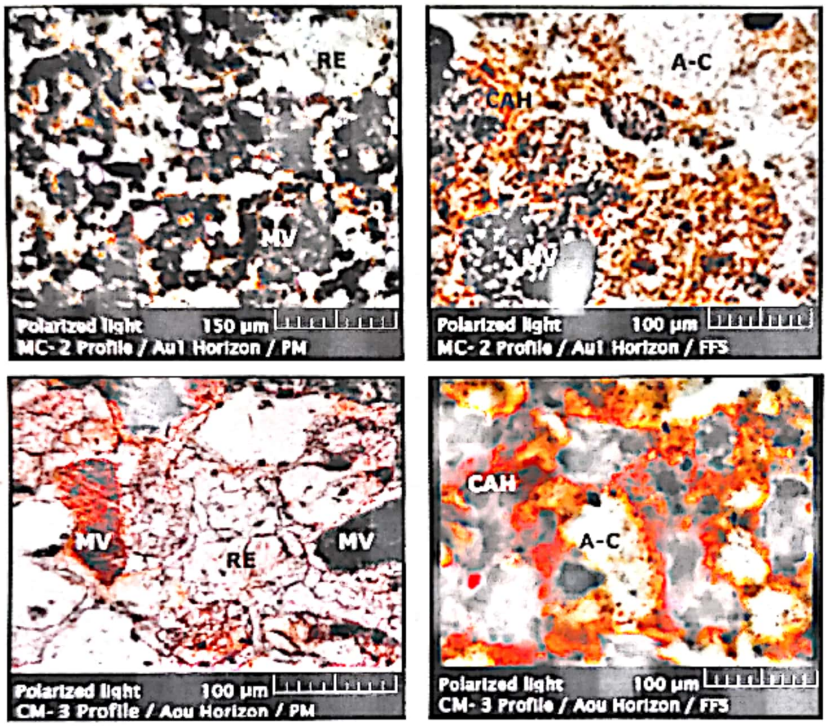


Figura 25. Microfotografii pentru materialele parentale (PM) şi fracţiunea fină a solului (FFS) din orizontul Au_1 la profilele de sol MC-2 (Andosol cambic) şi MC-3 (Andosol cambic) din Munţii Călimani. RE – rocă efuzivă în diferite stadii de alterare; MV – materiale vitroclastice în diferite stadii de alterare; CAH – complecşi allofano-humici; A-C: amestec allofan – caolinit. Alte detalii în figura 16.

IV.5. Introducerea subtipului arhic la Tehnosoluri

Solurile din siturile arheologice din România au fost puţin studiate de către pedologi şi încadrate diferit în funcţie de scopul urmărit. Având în vedere şi rezultatele obţinute pe plan internaţional, în varianta 2014 a *WRB-SR*, a fost descris şi un subtip „arhic" al Tehnosolurilor.

Pornind de la această idee, propunem introducerea în *SRTS 2012* şi a subtipului arhic (TTah), pentru solurile în care se constată prezenţa artefactelor reprezentate prin resturi de ceramică, cărămidă, lut ars, cărbune, materiale de umplutură (piatră, lemn etc.) din perioada medievală sau din etape anterioare de evoluţie a societăţii omeneşti [*figura 26*]. Solurile în cauză deţin şi orizonturi intens humifere (peste nivelul mediu al solurilor zonale din respectiva arie geografică), dar şi conţinuturi ridicate de fosfor extractibil [*R. Pîrnău, 2009; C. Secu et al., 2014; C. Rusu et al., 2014; 2016*].

Definiţia subtipului arhic poate avea următoarea formă: *sol având artefacte în proporţie de peste 30 % din volumul unui orizont de sol (strat)*

Scanned with OKEN Scanner

situat în primii 100 cm, dar pe o grosime de minimum 50 cm, conţinut de humus de peste 5 % în orizonturile superioare şi / sau valori de peste 450 ppm ale fosforului extractibil (exprimat ca P_2O_5). În situaţia în care condiţiile de mai sus nu sunt respectate integral, se poate defini caracterul arhic (Xah), conform indicatorului 13 [*SRTS-2012*].

Deşi în literatura de specialitate din ultimii ani au apărut numeroase studii în care sunt abordate diferite probleme referitoare la Paleosoluri şi Tehnosolurile arhice, totuşi absorbţia şi aplicarea datelor furnizate de către aceste studii în sistemele actuale de clasificare a solurilor este mai mult decât deficitară. Atât în *WRB-SR*, cât şi în *SRTS 2012* (precum şi în alte sisteme de clasificare a solurilor) există un număr relativ redus de indicatori pentru diagnosticarea şi încadrarea taxonomică a subtipului arhic al Tehnosolurilor, unii dintre aceştia fiind definiţi ambiguu sau aplicaţi în practică în maniere discutabile. În acest context considerăm că propunerea de introducere a subtipului arhic al Tehnosolurilor este şi justificată şi necesară.

Figura 26. Tehnosol arhic, situl Slava Rusă (Podişul Babadag), sectorul III Vest [*R.G. Pîrnău, 2009.*]

În vederea definirii mai clare a Tehnosolurilor arhice, a stabilirii unor indicatori de diagnostic specifici (definiţii, semnificaţii, limite de variaţie, corelaţii etc.) şi a manierei de aplicare în practică a acestora, considerăm că sunt utile câteva precizări. Conform definiţiei din *SRTS-2012*, Tehnosolurile arhice sunt *„soluri [...] din perioada medievală sau din etape anterioare de evoluţie a societăţii omeneşti"*. În opinia noastră, ar fi utilă o corelare a „scărilor de timp" cu care se operează în ştiinţele conexe care studiază Tehnosolurile arhice (arheologia, pedologia, geologia etc.). Un astfel de demers ar fi necesar atât pentru definirea univocă a Tehnosolurilor arhice, cât şi pentru o mai bună încadrare spaţio-temporală a acestor soluri. Deşi în literatura de specialitate există realizări în acest sens [*M. Pollard şi C. Heron, 1996; H. Eswaran et al., 2003; T. Holliday, 2004; Z. Goffer, 2007; R.G. Pîrnău, 2009; R.G. Pîrnău et al., 2016*], totuşi, în sistemele de clasificare, ca şi în metodologiile de analiză a solurilor, cel mai frecvent acest aspect nu este luat în considerare.

Pentru diagnosticarea şi încadrarea taxonomică a Tehnosolurilor arhice se utilizează ca indicatori conţinuturile şi modurile de variaţie pe profil ale artefactelor, a fosforului extractibil, humusului (cel mai frecvent), carbonaţilor, micro- şi macroelementelor, sărurilor solubile etc. [*M. Pollard şi*

Scanned with OKEN Scanner

C. Heron, 1996; S.J. Scudder et al., 1996; Z. Goffer, 2007; R.G. Pîrnău, 2009; C. Secu et al., 2014; C. Rusu et al., 2014; 2016]. Condiţiile în care evoluează Tehnosolurile arhice sunt, de cele mai multe ori, atipice, comparativ cu solurile neperturbate antropic. În consecinţă, compuşii chimico-mineralogici din aceste soluri au conţinuturi, moduri de variaţie pe profil şi forme de ocurenţă particulare. În opinia noastră, tocmai aceste particularităţi trebuie avute în vedere la stabilirea indicatorilor pentru diagnosticarea şi încadrarea taxonomică a Tehnosolurilor arhice. Fără îndoială că valorile conţinuturilor de fosfor, humus, carbonaţi etc. au o anumită valoare de diagnostic, însă în condiţiile Tehnosolurilor arhice, mai relevante sunt formele de ocurenţă, modul de asociere sau compoziţia lor izotopică. De asemenea, materia organică nehumică (tipul, conţinutul, formele de ocurenţă etc.), paragenezele fosfaţilor, carbonaţilor sau ale altor minerale din Tehnosolurile arhice s-ar putea constitui ca indicatori specifici pentru aceste soluri.

IV.6. Introducerea subtipului toxic la Tehnosoluri

Subtipul toxic este definit şi în *WRB-SR* 2014, fiind marcat de prezenţa într-un Tehnosol a unor compuşi chimici poluanţi (toxici) în cantităţi foarte mari (hidrocarburi, compuşi organici, metale grele, săruri solubile etc.) – figurile 27-31; tabelul 2. Solurile în cauză ocupă suprafeţe considerabile în cazul exploatărilor miniere, petroliere, în perimetrele obiectivelor industriale, depouri, parcuri auto etc.

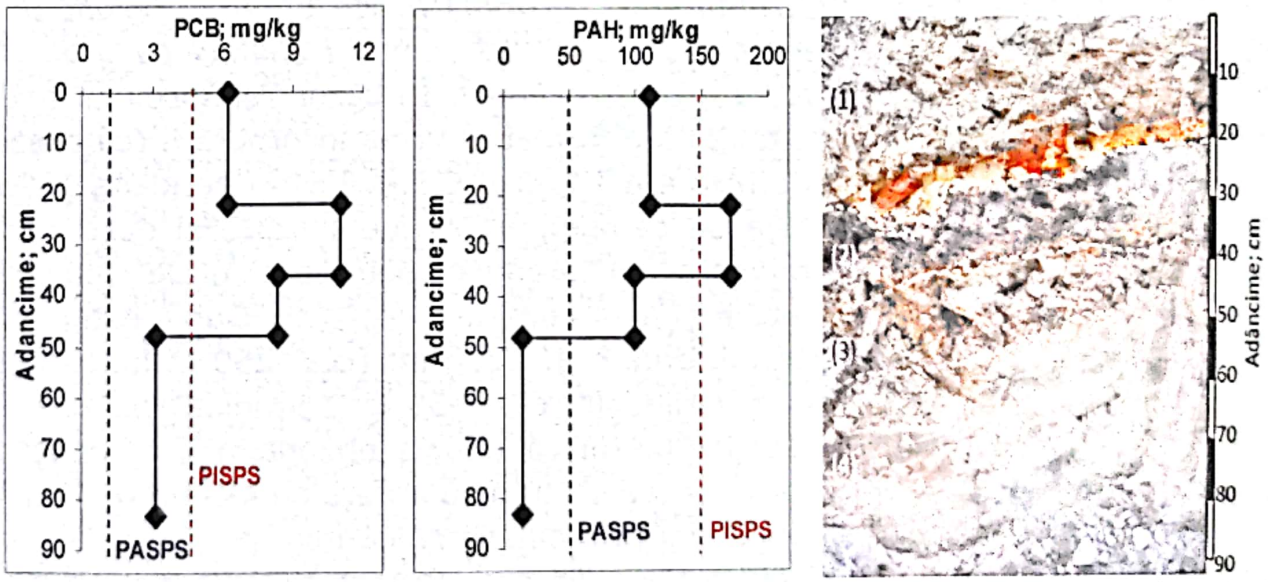


Figura 27. Variaţiile pe profil ale conţinuturilor totale de bifenili policloruraţi (PCB) şi hidrocarburi aromatice polinucleare (PAH) pentru cazul unui Tehnosol toxic (Triajul C.F.R. Socola, Iaşi) [*D. Bulgariu et al., 2016*]. PASPS – pragul de alertă pentru soluri mai puţin sensibilă. PISPS – pragul de intervenţie pentru soluri mai puţin sensibilă (valori după *Ordinul M.A.P.P.M. 756 / 1997*).

Încadrarea în subtipul toxic (TTtx) presupune depăşirea unor praguri (limite de toleranţă; concentraţii maxime admisibile). Conţinuturile în compuşi

Scanned with OKEN Scanner

poluanţi se vor aprecia şi corela în funcţie de tipul şi gradul de poluare (P_{3-5}; indicatorii 28 şi 29 din SRTS-2012).

În contextul acestei discuţii, este necesar să se facă o diferenţiere clară, atât la nivel de definiţie, cât şi la nivelul indicatorilor de diagnosticare şi încadrare taxonomică, între diferitele tipuri şi varietăţi de Tehnosoluri poluate şi Tehnosolurile toxice. După unele opinii, un Tehnosol toxic ar putea fi asimilat cu un Tehnosol poluat (practic de orice tip) la care sunt depăşite pragurile de alertă pentru anumite categorii de poluanţi (precizate de *Ordinul M.A.P.P.M. 756 / 1997* şi SRTS 2012). În consecinţă, introducerea subtipului toxic în cadrul Tehnosolurilor nu ar fi justificată [*W. Burghardt, 1994; E. Lichtfouse et al., 2005; M. Gavrilescu et al., 2009; A. Demetriades et al., 2010*]. Acest punct de vedere nu este însă fundamentat teoretic şi nici susţinut de realitatea pedologică.

Tabelul 2. Conţinutul total de săruri solubile (CTSS) din stratele (orizonturile ?) profilului IS.24, Tehnosol toxic, Triaj C.F.R. Socola, Iaşi [*D. Bulgariu et al., 2016*].

H; cm	CTSS		
	mg/100 g	Anioni	Cationi
0 - 22	611,39	$SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^- >> CO_3^{2-}$	$Na^+ > Ca^{2+} >> Mg^{2+} > K^+$
22 - 36	394,71	$Cl^- > NO_3^- >> SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$	$Na^+ > K^+ > Mg^{2+} >> Ca^{2+}$
36 - 48	508,55	$SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^- >> CO_3^{2-}$	$Na^+ > Mg^{2+} > Ca^{2+} >> K^+$
48 - 83	303,28	$Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-} >> CO_3^{2-}$	$Na^+ > Mg^{2+} >> K^+ > Ca^{2+}$

În opinia noastră, principalele aspecte care diferenţiază un Tehnosol toxic de un Tehnosol poluat sunt următoarele:

1. *Prezenţa a cel puţin unui strat (orizont) foarte puternic poluat prin acumulare progresivă şi generare „in situ" de compuşi chimici cu grad de toxicitate foarte ridicat (grupa I.A de toxicitate)*. În cazul Tehnosolului toxic din figura 27, stratul 2 (strat toxic) s-a format în urma încorporării (cu ocazia realizării unor lucrări de modernizare a Triajului C.F.R. Iaşi în perioada 1995-1998) unui amestec de cenuşă de cărbuni, zgură metalurgică şi deşeuri de materiale de construcţii îmbibate cu produse petroliere grele (păcură, motorină, uleiuri minerale etc.) şi alţi compuşi organici. După estimările noastre, acest strat are o extindere de cca. 1200 m^2 (cca. 250 m lungime şi cca. 8 m lăţime) şi o grosime variind între 10–35 cm. Studiile realizate în perioada 2014-2015 au evidenţiat faptul că difuzia orizontală a compuşilor organici din stratul (2) a generat o aureolă cu o suprafaţă de 4-5 ori mai mare decât suprafaţa iniţială a stratului, iar prin difuzia poluanţilor pe verticală şi cu aportul unor noi poluanţi introduşi periodic, s-au format alte două straturi (1 şi 3 din *figura 27*) foarte poluate. În acest moment, Tehnosolul prezentat ca exemplu deţine trei straturi toxice dispuse în intervalul 0–55 cm adâncime [*D. Bulgariu et al., 2006; 2016; L. Bulgariu et al., 2007; L. Bulgariu şi D. Bulgariu, 2007; C. Rusu et al., 2014; 2016*].

Referitor la aspectele prezentate, rămân încă în discuţie următoarele probleme: (**i**) extinderea spaţială a stratelor (orizonturilor ?!) de acumulare a

Scanned with OKEN Scanner

poluanţilor; (**ii**) în ce măsură pot fi luate în considerare aureolele primare (eventual şi secundare) de dispersie ale poluanţilor la delimitarea spaţială a stratelor toxice, respectiv la estimarea conţinutului total de compuşi toxici.

2. *Tehnosolurile toxice conţin, aproape fără excepţie, compuşi toxici din categoria poluanţilor persistenţi, cu grad ridicat de toxicitate şi remanenţă îndelungată în sol*. Compuşii chimici poluanţi din Tehnosolurile toxice au o stabilitate chimică relativ ridicată, sunt greu biodegradabili şi dificil de eliminat prin metode de depoluare neinvazive. În consecinţă, toxicitatea poluanţilor se menţine aproximativ constantă un timp mai îndelungat, iar în anumite situaţii nivelul toxicităţii se poate amplifica în timp, chiar dacă deversările la sursele de poluanţi au fost mult diminuate sau chiar oprite [*R.G. Luthy, 2003; D.A. Vallero, 2004; D. Bulgariu et al., 2006; 2007; 2008; 2014; L. Bulgariu şi D. Bulgariu, 2007; L. Bulgariu et al., 2007; A. Ussawarujikulchaia et al., 2008; B. Berkowitz et al., 2008; M. Gavrilescu et al., 2009*].

În cazul Tehnosolului toxic din *figura 27*, analizele fizico-chimice au evidenţiat prezenţa la nivelul stratelor superioare (1-3) a unui amestec foarte complex de compuşi toxici cu concentraţii foarte mari [*figurile 27-29*]: hidrocarburi aromatice polinucleare (fenantreni, antraceni, pireni, criseni, indeno-pireni, benzo-pireni, benzo-perileni etc.), bifenili policloruraţi (PCB 101, PCB 118, PCB 153, PCB 180 etc.), hidrocarburi aromatice mononucleare (benzen, toluen, xileni), cresol, clor-benzeni, clor-fenoli, cadmiu, crom (VI), plumb, aluminiu mobil etc. În primele trei strate (orizonturi) ale Tehnosolului toxic IS.24, concentraţiile totale ale hidrocarburilor aromatice polinucleare (PAH), bifenililor cloruraţi (PCB), cadmiului şi cromului hexavalent depăşesc pragurile de alertă pentru solurile mai puţin sensibile, iar în stratul (2) depăşesc şi valorile pragului de intervenţie pentru acest tip de soluri [*D. Bulgariu et al., 2016; C. Rusu et al., 2016*].

În condiţiile Tehnosolului toxic luat în discuţie [*tabelul 2; figura 29*], în cca 15 ani, gradul de toxicitate (estimat pe baza concentraţiilor totale de compuşi toxici) nu a scăzut semnificativ, cu toate că din punct de vedere al compoziţiei (tipul şi concentraţiile componenţilor) amestecul iniţial de compuşi toxici a suferit modificări semnificative. Concentraţiile celor mai mulţi dintre compuşii toxici, existenţi iniţial în Tehnosol (în anul 1995), au scăzut în bună măsură până anul 2014 (valorile prezentate anterior). Interesant este faptul că, în intervalul 1995-2014, în primele trei orizonturi ale Tehnosolului au apărut o serie de compuşi organici noi, inexistenţi iniţial în sol (cazul benzenului, toluenului, xilenilor şi al derivaţilor cloruraţi şi hidroxilaţi ai acestora, cresolii, hidrocarburi nearomatice cu mase moleculare medii şi mici etc.). Mulţi dintre aceşti compuşi au concentraţii foarte apropiate de pragurile de alertă pentru solurile mai puţin sensibile şi s-au format, cel mai probabil, „in situ" pe seama poluanţilor preexistenţi prin procese de degradare chimică şi / sau biochimică. Condiţiile fizico-chimice din Tehnosolul toxic luat în discuţie sunt compatibile cu o multitudine de procese de descompunere a

Scanned with OKEN Scanner

celor mai mulţi dintre poluanţii organici persistenţi, procese din care rezultă (din păcate) compuşi cu grad de toxicitate ridicat [*D. Bulgariu et al., 2006; 2007; 2008; 2016; L. Bulgariu şi D. Bulgariu, 2007; L. Bulgariu et al., 2007; A. Ussawarujikulchaia et al., 2008*].

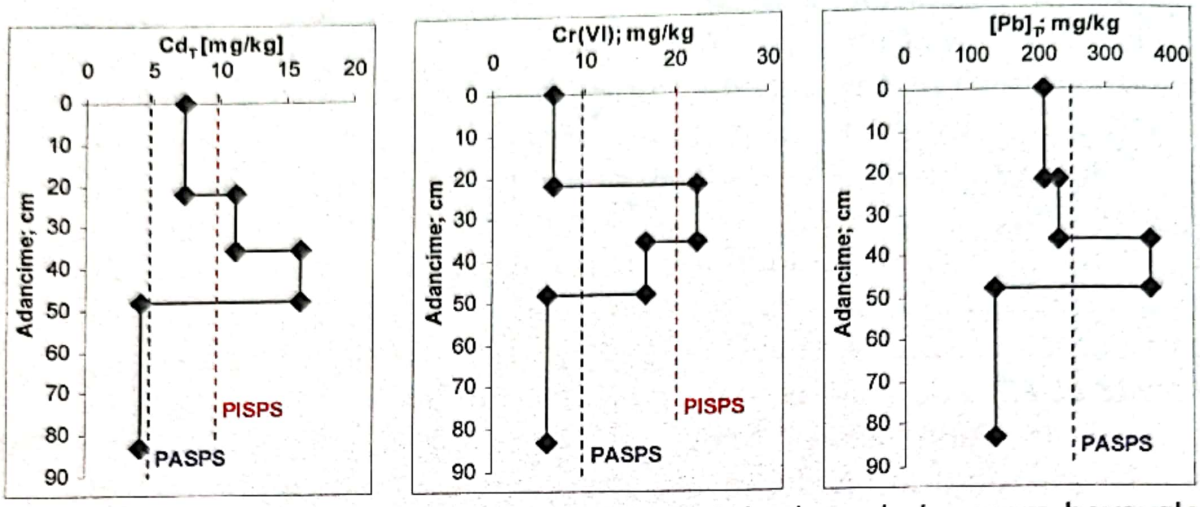


Figura 28. Variaţiile pe profil ale conţinuturilor totale de cadmiu, crom hexavalent şi plumb pentru cazul Tehnosolului toxic din figura 27 [*D. Bulgariu et al., 2016*]. Alte detalii în figura 27.

În cazul metalelor grele, prin procese de speciaţie chimică, pot suferi modificări severe ale biodisponibilităţii, implicit ale gradului de toxicitate. De exemplu, în Tehnosolul toxic luat în discuţie, cromul este introdus doar sub formă de Cr(III), însă în condiţiile fizico-chimice din acest sol [*tabelul 2*; *figura 29*], Cr(III) poate fi oxidat relativ uşor la Cr(VI) (cu grad de toxicitate foarte ridicat) [*A.G. Lewis şi V. Bianchi, 1982; S.A. Katz şi H.Salem, 1993; S.M. Ross, 1994*], cel mai probabil prin procese chimice care implică participarea materiei organice, a oxizilor şi oxihidroxizilor de fier [*figurile 30; 31.a*], posibil şi a ionilor amoniu (NH_4^+) şi azotat (NO_3^-) [*R.J. Bartlett şi B.J. James, 1979; B.J. James şi R.J. Bartlett, 1983; D. Bulgariu et al., 2008; 2016; L. Bulgariu şi D. Bulgariu, 2007; A. Kabata-Pendias şi A.B. Mukherjee, 2007*].

În opinia noastră, formarea „in situ" şi acumularea în sol a compuşilor toxici „neopedogenetici", precum şi probabilitatea de manifestare a unui sinergism între anumite grupuri de poluanţi (ceea ce are ca efect potenţarea toxicităţii acestora) reprezintă două dintre particularităţile ce deosebesc Tehnosolurile toxice de cele poluate.

Referitor la aspectele prezentate, rămân încă în discuţie următoarele probleme: (**i**) stabilirea unor indicatori adecvaţi pentru diferenţierea şi cuantificarea toxicităţii, atât individuale cât şi „de grup" a poluanţilor (în special organici); (**ii**) oportunitatea considerării compuşilor toxici generaţi „in situ" (neopedogenetici ?!) la stabilirea tipului şi gradului de poluare a solurilor, respectiv cuantificarea lor prin intermediul unor indicatori selectivi şi specifici; (**iii**) necesitatea elaborării unor noi metode de analiză fizico-chimică a Tehnosolurilor.

Scanned with OKEN Scanner

3. *În majoritatea cazurilor, concentraţiile totale ale compuşilor toxici depăşesc cu mult pragul de alertă / intervenţie pentru solurile mai puţin sensibile*. Pentru stabilirea valorilor acestor praguri se consideră doar concentraţiile totale ale poluanţilor (indiferent de formele de ocurenţă ale acestora în soluri) corelate cu tipul de folosinţă şi anumite însuşiri ale solurilor (textura, reacţia solului, capacitatea de schimb ionic, gradul de saturaţie în baze etc.) [*C.D. Chiriţă, 1978; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; S.M. Ross, 1994; Ordinul M.A.P.P.M. 756 / 1997; R.G. Luthy, 2003; D.A. Vallero, 2004*]. De multe ori, astfel de corelaţii sunt doar de ordin calitativ, valabile doar pentru anumite tipuri de soluri care evoluează în anumite condiţii, sau sunt emergente uneori din prelucrarea şi interpretarea unor rezultate experimentale îndoielnice din punct de vedere analitic ori grevate de incertitudini relativ mari [*P. Bullock şi P.J. Gregory, 1991; W. Burghardt, 1994; B. Berkowitz et al., 2008; B. De Vivo et al., 1998*].

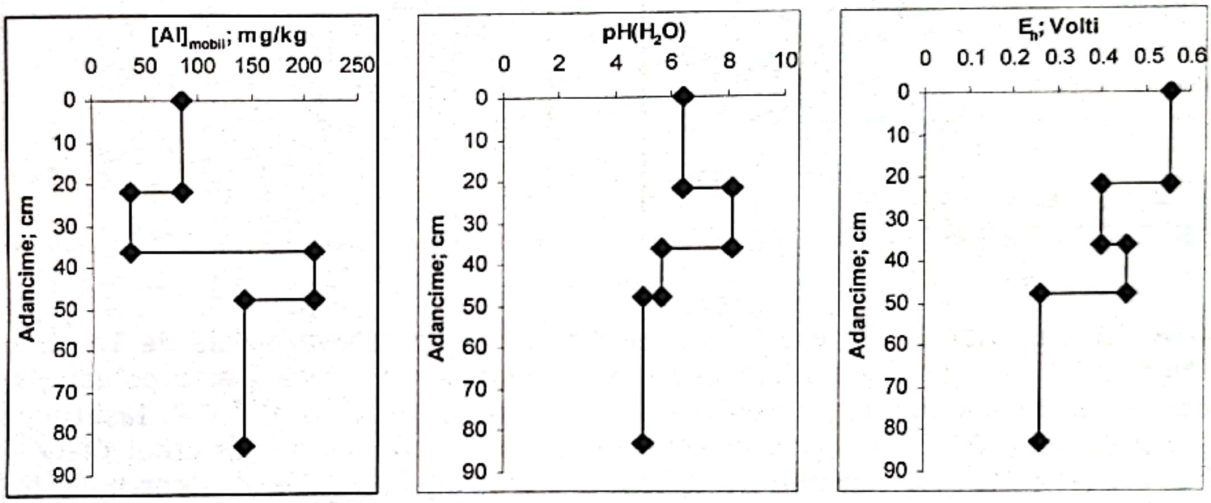
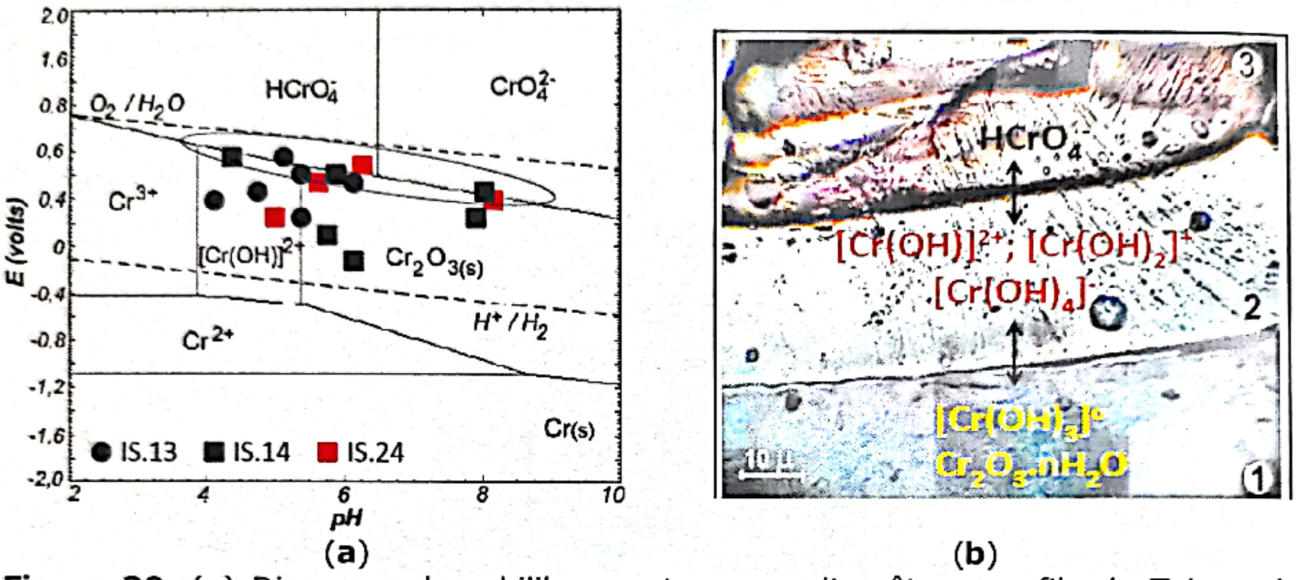


Figura 29. Variaţiile pe profil ale conţinutului de aluminiu mobil (extractibil în soluţie de acetat de sodiu la pH = 5; reprezintă suma dintre aluminiul schimbabil şi cel extractibil), pH-lui (determinat în suspensie apoasă 1 : 2,5) şi potenţialului redox (E_h) pentru cazul Tehnosolului toxic din figura 27 [*D. Bulgariu et al., 2016*]. Alte detalii în figura 27.

Valorile pragurilor de referinţă pentru poluanţii din soluri diferă, de multe ori semnificativ, de la o ţară la alta, iar modul de interpretare a datelor analitice în raport cu acestea este privit diferit atât de specialiştii din domeniul Ştiinţei Solului, cât şi din alte domenii conexe. De menţionat şi faptul că „gradul de toxicitate" a unui poluant este stabilit, aproape exclusiv, pe baza concentraţiei totale a acestuia, aspect care nu totdeauna este concordant cu realitatea pedologică. În aceste condiţii se impune o revizuire a valorilor actuale ale pragurilor de alertă şi intervenţie cu care se operează în România şi corelarea lor cel puţin cu cele existente în ţările din Uniunea Europeană. În plus, este mai mult decât necesară compatibilizarea metodelor de determinare a poluanţilor şi de analiză a Tehnosolurilor aplicate curent în România cu cele din ţările Uniunii Europene.

Scanned with OKEN Scanner

Din punctul nostru de vedere, pentru delimitarea şi încadrarea taxonomică riguroasă a Tehnosolurilor toxice ar fi foarte utilă introducerea unor indicatori secundari de diagnosticare corelaţi cu concentraţiile formelor biodisponibile şi / sau bioactive ale poluanţilor, respectiv cu concentraţiile totale critice ale acestora în diferite tipuri de soluri (valorile ale concentraţiei de la care poluanţii îşi manifestă indirect şi / sau direct efectele nocive). În mod necesar aceşti indicatori trebuie corelaţi cu proprietăţile fizico-chimice ale solurilor, domeniul de utilizare etc.



(a) (b)

Figura 30. (**a**) Diagrama de echilibru pentru crom din câteva profile de Tehnosoluri din Municipiul Iaşi: profilele IS.13 şi IS.14 – Tehnosoluri urbice foarte poluate, zona industrială a Municipiului Iaşi; profilul IS.24 – Tehnosol toxic, Triaj C.F.R. Iaşi [după *D. Bulgariu et al., 2008; 2016*]. Calculele au fost realizate pentru sistemul Cr_2O_3–H_2O (25°C; $[Cr]_T = 10^{-6}$ M, concentraţia totală a cromului) la echilibru în condiţiile fizico-chimice din Tehnosoluri, pe baza analizelor proprii şi a datelor termodinamice preluate după *T.J. Ahrens* şi *S.M. McLennan* (2013), *G.M. Anderson şi D.A. Crerar* (1993), *R.A. Robie et al.* (1978). Diagrama evidenţiază faptul că în Tehnosolurile toxice şi în cele foarte poluate oxidarea Cr(III) la Cr(VI) are o probabilitate relativ ridicată – zona marcată pe diagramă (**b**) Microfotografie care ilustrează echilibrul dinamic dintre formele de speciaţie ale Cr(III) şi Cr(VI) în cazul profilului IS.14, stratul 2 (16–41 cm adâncime). Existenţa formelor de speciaţie ale cromului a fost pusă în evidenţă şi pe baza analizelor chimice, prin spectrometrie Raman şi de infraroşu [*D. Bulgariu et al., 2008; 2016*].

4. *Compuşii toxici prezintă o agresivitate fizico-chimică ridicată asupra componentelor solurilor provocând perturbări majore ale echilibrelor chimico-mineralogice, cu efecte sesizabile prin valori anormale ale unor proprietăţi (pH, potenţial redox, conţinutul total de săruri solubile, capacitatea de schimb ionic, capacitatea de tamponare acido-bazică, conţinuturile unor micro- şi macroelemente etc.).* Astfel, chiar în condiţiile în care poluanţii nu depăşesc concentraţiile maxime admisibile, aceştia îşi pot manifesta efectele nocive indirect. De exemplu, oxidarea Cr(III) la Cr(VI) în Tehnosolurile toxice poate iniţia mai multe procese cu evoluţie lentă şi, în foarte multe cazuri,

Scanned with OKEN Scanner

ireversibile: (**i**) perturbarea dinamicii materiei organice (mai ales în condiţii anoxice sau semioxice), ceea ce are ca efect degradarea humusului şi implicit a orizontului A bioacumulativ, denaturarea compoziţiei, structurii şi proprietăţilor complecşilor organo-minerali etc.; (**ii**) reducerea Fe(III) la Fe(II), ceea ce iniţiază aproape invariant procese de gleizare şi / sau pseudogleizare [*figura 31.a*]; (**iii**) reducerea ionului amoniu şi / sau azotat la oxizi de azot şi / sau azotit, compuşi cu efecte toxice ridicate etc. [*D. Bulgariu et al., 2006; 2008; 2016; L. Bulgariu et al., 2007; L. Bulgariu şi D. Bulgariu, 2007*]. Aspectele menţionate anterior nu sunt cuprinse (nici sub aspect calitativ şi nici sub aspect cantitativ) în valorile pragurilor critice ale poluanţilor în soluri sau în cadrul indicatorilor pedologici de diagnosticare şi încadrare taxonomică a Tehnosolurilor [*D. Bulgariu et al., 2016; C. Rusu et al., 2014; 2016*].

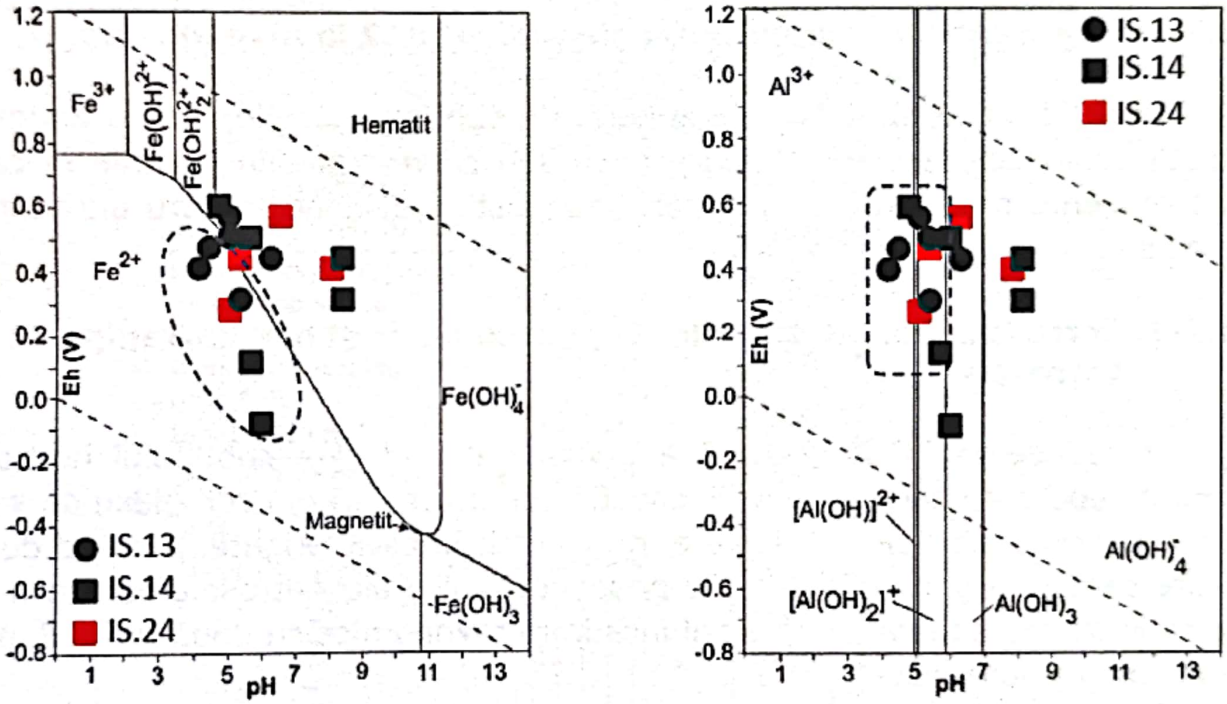


Figura 31. Diagramele de echilibru pentru fier (**a**) aluminiu (**b**) din câteva profile de Tehnosoluri din Municipiul Iaşi – detalii în figura 30. Calculele au fost realizate pentru sistemele Fe_2O_3–H_2O (25°C; $[Fe]_m = 10^{-6}$ M, concentraţia fierului mobil – extractibil în oxalat) şi Al_2O_3–H_2O (25°C; $[Al]_m = 10^{-6}$ M; concentraţia aluminiului mobil – extractibil în oxalat) la echilibru, în condiţiile fizico-chimice din Tehnosoluri, pe baza rezultatelor proprii [*D. Bulgariu et al., 2016*] şi a datelor termodinamice preluate din literatura de specialitate – v. figura 30. În cazul fierului diagrama de echilibru indică faptul că este posibilă reducerea Fe(III) la Fe(II) şi iniţierea proceselor de gleizare şi sau pseudogleizare (zona marcată pe diagramă) frecvent observate în Tehnosolurile urbice poluate. În cazul aluminiului, diagrama de echilibru indică faptul că în Tehnosolurile toxice pot fi generate „in situ" forme de speciaţie ale aluminiului (Al^{3+}, hidroxocomplecşi etc.) biodisponibile şi toxicitate ridicate (zona marcată pe diagramă).

Perturbarea condiţiilor acido-bazice din Tehnosolurile toxice (corelată cu modificarea condiţiilor redox şi a salinităţii soluţiei solului) sub influenţa unuia

Scanned with OKEN Scanner

sau mai multor poluanţi, poate induce destabilizarea compuşilor chimico-mineralogici din componenţa solului (cazul carbonaţilor, sărurilor solubile, oxizilor şi oxihidroxizilor de fier, siliciu sau aluminiu, chiar a unor minerale argiloase etc.) [*D. Bulgariu et al., 2006; 2008; 2016*]. Astfel se pot instala condiţii favorabile formării „in situ" şi acumulării în soluri a unor ioni cu grad de toxicitate ridicat până la valori ale concentraţiilor apropiate de cele ale pragurilor critice. Un exemplu în acest sens, specific Tehnosolurilor toxice, îl constituie generarea „in situ" a aluminiului mobil [*figura 31.b*]. De remarcat faptul că, deşi ionul Al^{3+} şi formele sale de speciaţie cu liganzi (specii ionice şi / sau moleculare) anorganici sau organici cu mase moleculare mici au un grad de toxicitate relativ ridicat (apropiat de cel al cromului hexavalent), totuşi în Ordinul M.A.P.P.M. 756 / 1997 din România, nu sunt prevăzute praguri critice pentru concentraţia acestora în soluri.

IV.7. Alte propuneri de modificări ale SRTS-2012 la nivel de subtip

În *SRTS-2012* sunt definite o serie de subtipuri simple, dar în anumite situaţii sunt acceptate şi subtipuri duble sau chiar triple, în cazurile în care sunt prezente proprietăţi şi caractere diagnostice evidente pentru un anumit tip de sol.

IV.7-1. Introducerea subtipurilor hortic-copertic şi hortic-fragipanic la Antrosoluri

Introducerea în *SRTS-2003* a tipului Antrosol şi a subtipului hortic a urmărit separarea caracterelor diagnostice pentru soluri din complexe de sere şi solarii sau din grădinile cultivate intensiv şi, implicit, irigate. Pornind de la aceste caractere şi particularităţile pedogeochimice ale Antrosolurilor, în timp s-a constat necesitatea completării încadrării taxonomice cu două tipuri duble, după cum urmează:

- **Antrosol hortic-copertic** – presupune copertarea unui sol utilizat agricol (sere, solarii, grădini etc.) cu un material de sol, de regulă humifer, de peste 25 cm grosime. Procesul de copertare se va corela şi cu indicatorul 20 din SRTS 2012 (gradul de acoperire a solului), dar necesită completarea caracteristicilor morfologice principale de la nivel de tip (indicatorul 11 – *tabelul 5.2, SRTS-2012, p. 68*) şi a definiţiei subtipului copertic (*tabelul 5.3, SRTS-2012, p. 70*).
- **Antrosol hortic-fragipanic** – care deţine un orizont antropogenetic hortic de minimum 50 cm grosime, dar care se caracterizează şi prin prezenţa unui orizont fragipanic de minimum 25 cm grosime, respectiv prin manifestarea activă a procesului de segregare pedogeochimică – figura 32. În situaţia acceptării acestui subtip dublu, este necesară revizuirea definiţiei orizontului fragipanic (orizont diagnostic de asociere) şi a conţinutului *„foarte*

Scanned with OKEN Scanner

scăzut de materie organică", respectiv definirea mai clară a conceptului de *„segregare pedogeochimică"* şi corelarea directă a acestuia cu indicatorii de diagnosticare şi încadrare taxonomică a Antrosolurilor hortice-fragipanice. Pentru situaţiile cu fragipanizare de sub 25 cm sau atunci când nu toate caracterele diagnostice ale fragipanului sunt clar evidenţiate, se poate utiliza termenul de *„proto-fragipanic"* asimilat caracteristicilor particulare ale solurilor de la nivel de varietate.

În cazul Antrosolului hortic-fragipanic din sera Copou-USAMV Iaşi [*figura 32*], pentru orizonturile fragipanice–Aho2k(x) şi proto-fragipanice–Aho1k(x) a fost propusă denumirea de „orizonturi de segregare pedogeochimică", deoarece acestea imprimă o evoluţie pedogeochimică diferenţiată (contrastantă) proceselor pedogenetice în orizonturile superioare (situate deasupra orizonturilor fragipanice) faţă de orizonturile inferioare (situate sub orizonturile fragipanice), evoluţie marcată de obicei prin prezenţa a trei faciesuri pedogeochimice [*D. Bulgariu et al., 2012; F. Filipov et al., 2013*].

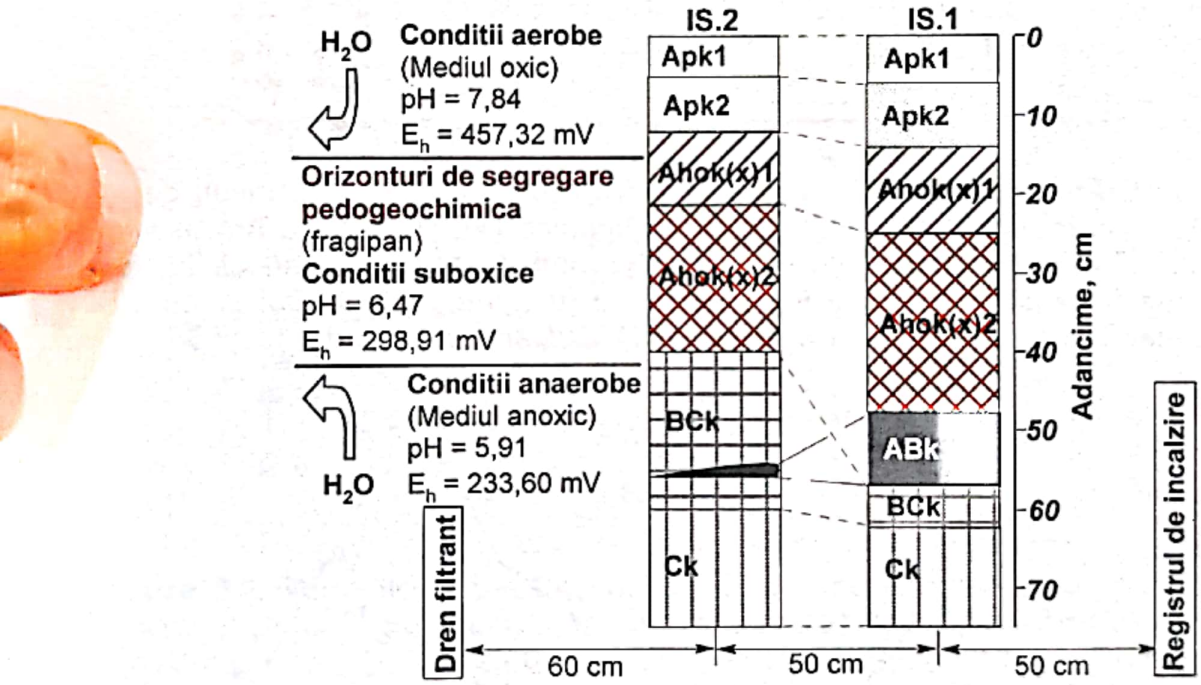


Figura 32. Reprezentarea simplificată a toposecvenţelor Antrosolului hortic-fragipanic din sera Copou-USAMV Iaşi (profilele IS.1 şi IS.2). În baza valorilor medii pe travee şi pe profile ale caracteristicilor chimico-mineralogice, au fost delimitate faciesurile pedogeochimice care apar în cadrul Antrosolului [*F. Filipov et al., 2013*].

În cazul unor Antrosoluri hortice din spaţii protejate (sere şi solarii) din Regiunea de Nord-Est a României, orizonturile fragipanice şi proto-fragipanice apar, de regulă, la o adâncime de 20–50 cm, sunt puternic cimentate [*figura 33*] şi au o permeabilitate foarte slabă. Cel mai frecvent acestea prezintă o textură lutoasă, mai rar luto-nisipoasă sau nisipoasă fină [*figura 34.a*], structură poliedrică angulară sau prismatică şi porozitate totală relativ ridicată datorată unei împachetări foarte compacte [*F. Filipov et al., 2004; 2008; 2009; 2013*].

Scanned with OKEN Scanner

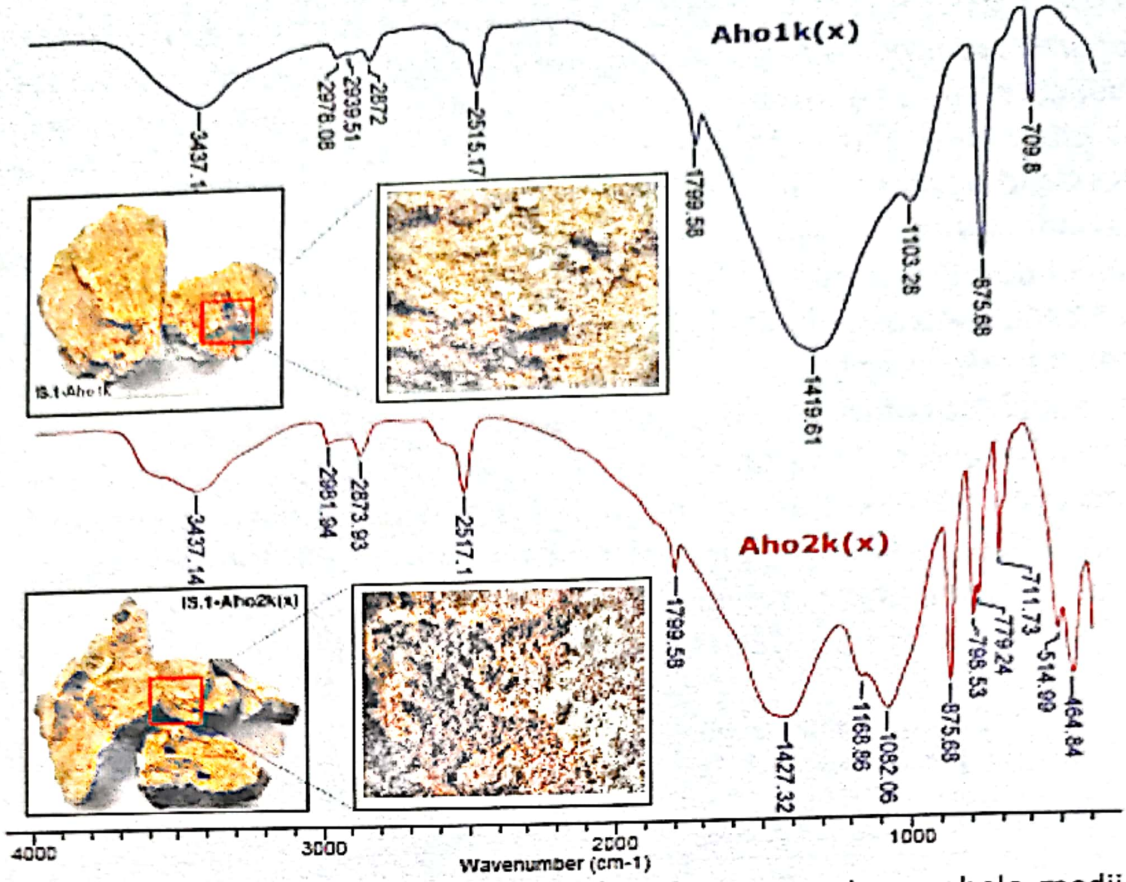


Figura 33. Spectre de absorbţie moleculară în infraroşu pentru probele medii de sol din orizonturile protofragipanice (Aho1k(x)) şi fragipanice (Aho2k(x)) ale Antrosolului hortic-fragipanic din sera Copou–USAMV Iaşi (profilul IS.1). Fotografiile au fost realizate cu lupa binoculară la o mărire de 5X pentru agregatele de sol şi de 12X pentru zonele marcate pe agregatele de sol [după *D. Bulgariu et al., 2016*].

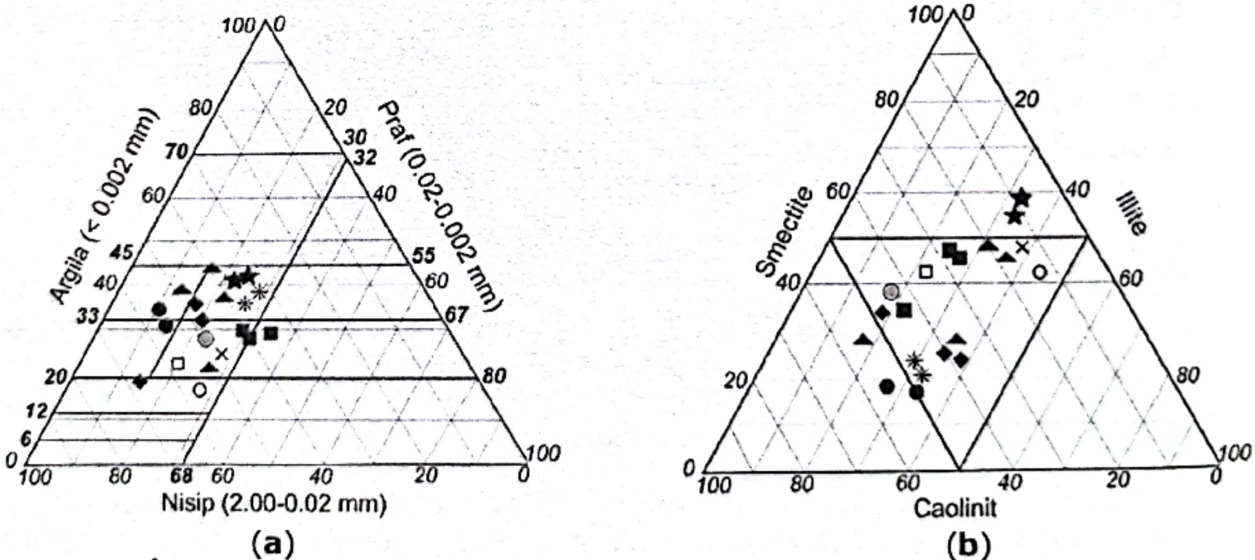


Figura 34. Încadrarea în diagrama triunghiulară a texturii (după ICPA Bucureşti) (**a**) şi distribuţia principalelor minerale argiloase (**b**) pentru orizonturilor proto-fragipanice şi fragipanice din câteva Antrosoluri hortice-fragipanice din Regiunea de Nord-Est a României. Notaţii: ★ Sera Copou-USAMV Iaşi; • Sere SCDL Bacău; ♦ Sere Roman; ■ Sere Bârlad; ▲ Solar Târgul Frumos (jud. Iaşi); ✱ Sere OAT Farm Spătăreşti (jud. Suceava); ○ Seră Târgu Neamţ; □ Solar Dumbrava (jud. Neamţ); X Seră Sihla (jud. Neamţ); ⊙ Solar Roznov (jud. Neamţ) [date după *F. Filipov et al., 2013*].

Scanned with OKEN Scanner

Din punct de vedere al compoziţiei chimico-mineralogice, orizonturile fragipanice şi protofragipanice se caracterizează prin: (**i**) prezenţa în concentraţii relativ mari a mineralelor argiloase (varietăţile amorfe având ponderi relativ ridicate – figurile 33; 34.b), oxizilor şi oxihidroxizilor de fier şi siliciu (reprezentative fiind varietăţile amorfe – figurile 33; 35.c), compuşilor organici (cu o pondere semnificativă a acizilor fulvici – figurile 33; 35.b şi a compuşilor organici nehumici – reprezentaţi frecvent prin acizi fitici) şi a gelurilor alumino-silicatice şi silico-alumino-fosfatice; (**ii**) formele de ocurenţă particulare ale componenţilor chimico-mineralogici – de exemplu: gelurile alumino-silicatice şi silico-alumino-fosfatice se comportă în realitate ca soluţii solide; compuşii organici, oxizii şi oxihidroxizii de fier şi mineralele argiloase sunt „asociate" (în proporţie > 90 %) sub formă de complecşi organo-minerali cu structuri şi proprietăţi particulare; (**iii**) conţinuturile relativ mici de carbonaţi şi săruri solubile etc. – figura 36.a [*F. Filipov et al., 2004; 2008; 2009; 2013; D. Bulgariu et al., 2008; 2012; 2016*].

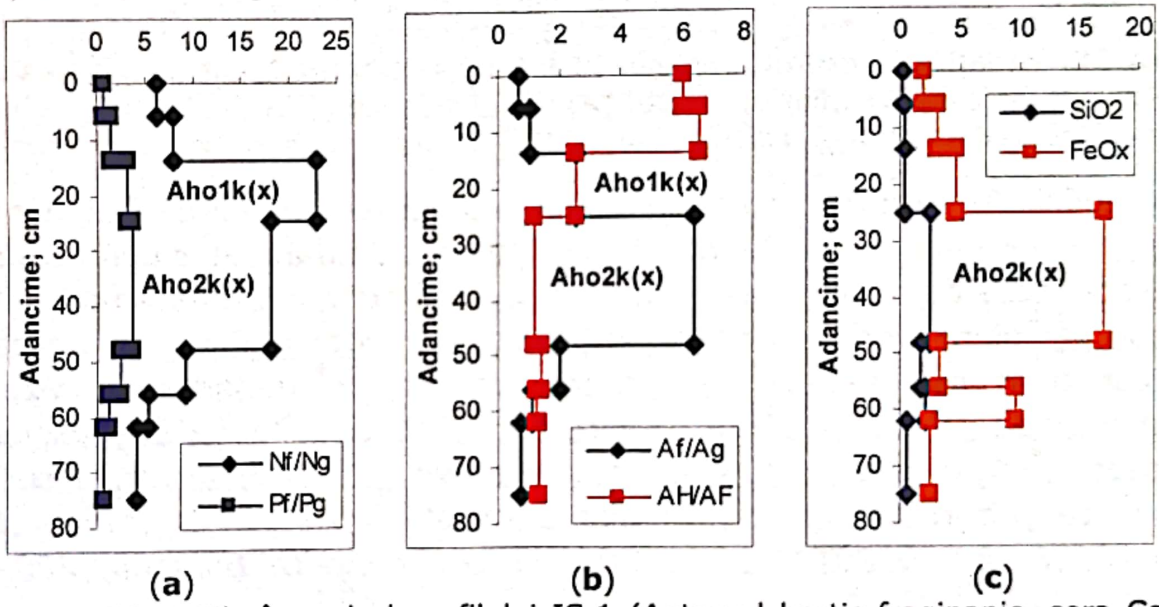


Figura 35. Variaţiile în cadrul profilului IS.1 (Antrosol hortic-fragipanic, sera Copou-USAMV Iaşi) ale unor însuşiri fizico-chimice: (**a**) rapoartele nisip fin (N_f: 0,20–0,02 mm) / nisip grosier (N_g: 2,00–0,02 mm) şi praf fin (P_f: 0,01-0,002 mm) / praf grosier (P_g: 0,02-0,01 mm); (**b**) rapoartele argilă fină (A_f: < 0,001 mm) / argilă grosieră (A_g: 0,002–0,001 mm) şi acizi huminici (AH) / acizi fulvici (AF); (**c**) concentraţiile (%, w/w; raportat la fracţiunea fină a solului) silicei (SiO_2), oxizilor şi oxihidroxizilor de fier (FeOx) [date după *F. Filipov et al., 2013; D. Bulgariu et al., 2016*].

În cazul Antrosolurilor din spaţii protejate (sere şi solarii), fragipanizarea induce un complex de fenomene ale căror efecte principale sunt traductibile prin: (**i**) discontinuitatea circulaţiei apei şi aerului în profilul solului şi perturbarea severă a regimului aero-hidric [*figura 32*]; (**ii**) segregarea pedogeochimică a profilului de sol [*figurile 32; 35-37*]; (**iii**) evoluţiile particulare, de cele mai multe ori atipice, ale dinamicii materiei organice, carbonaţilor, sărurilor solubile [*figura 36.a*], proceselor de speciaţie şi de distribuţie interfazică ale macro- şi microelementelor etc. [*figurile 11; 35.c;*

Scanned with OKEN Scanner

36; 37]; (**iv**) degradarea progresivă a însuşirilor fizico-chimice, pedologice şi agrochimice ale solurilor [*F. Filipov et al., 2004; 2008; 2013; D. Bulgariu et al., 2008; 2012; 2016*].

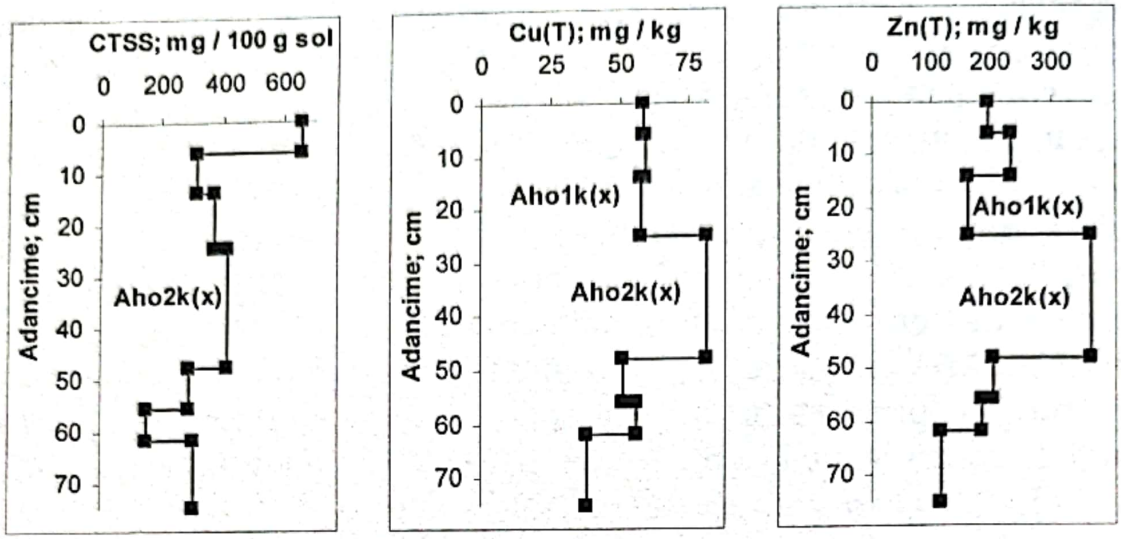


Figura 36. Variaţiile în cadrul profilului IS.1 (Antrosol hortic-fragipanic, sera Copou-USAMV Iaşi) ale conţinuturilor totale de: (**a**) săruri solubile (CTSS); (**b**) cupru, Cu(T) şi (**c**) zinc, Zn(T) [date după *F. Filipov et al., 2013; D. Bulgariu et al., 2016*].

Studiile mai recente au evidenţiat faptul că fenomenul de fragipanizare reprezintă un fenomen de degradare şi în acelaşi timp iniţiator pentru o serie de alte procese de degradare, având o frecvenţă de apariţie mult mai ridicată la tipuri de soluri din clase diferite, în condiţii fizico-geografice şi de utilizare a solurilor mult mai variate, decât era estimat. În majoritatea cazurilor, fenomenul de fragipanizare este direct corelat cu apariţia proceselor de compactare şi salinizare, cu influenţe negative puternice asupra însuşirilor pedologice şi agrochimice ale solurilor din spaţii protejate [*F. Filipov et al., 2004; 2008; 2009; 2012; 2013; 2016; F. Filipov şi D. Bulgariu, 2009; D. Bulgariu et al., 2012; 2016*].

O bună perioadă de timp fragipanizarea a fost considerată un fenomen particular, o curiozitate pedologică, important doar sub aspect ştiinţific. Din acest motiv nu au fost elaborate criterii clare de diagnosticare şi încadrare taxonomică a solurilor cu orizonturi fragipanice. Stabilirea unor astfel de criterii impune cunoaşterea condiţiilor şi mecanismelor de formare a fragipanului, respectiv influenţele acestuia asupra însuşirilor solurilor şi a dinamicii proceselor pedogenetice. Deocamdată, acestor probleme nu li s-au dat decât soluţii parţiale aproximative, de cele mai multe ori vizând doar cazuri particulare [*G.C. Steinhardt şi D.P. Franzmeier, 1979; R.W. Payton, 1993; D.L. Lindbo et al., 2000; B.N. Weisenborn et al., 2005; P.A. McDaniel et al., 2008; M.A. Wilson et al., 2010; W. Szymański et al., 2011*].

Introducerea subtipului hortic-fragipanic în cadrul Antrosolurilor impune stabilirea unor criterii acceptabile de diagnosticare şi diferenţiere ale acestora,

Scanned with OKEN Scanner

concordante cu realitatea pedologică a Antrosolurilor hortice. Câteva dintre posibilităţile de realizare a acestui demers sunt prezentate în diagramele din figura 38. Deşi în diagrame sunt prezentate numai datele referitoare la câteva profile de Antrosoluri hortice-fragipanice din spaţii protejate, acestea sunt în bună concordanţă cu datele existente în literatura de specialitate, date de care s-a ţinut cont la stabilirea valorilor limită ale indicatorilor propuşi de noi pentru diferenţierea orizonturilor A hortice şi a orizonturilor A hortice-fragipanice.

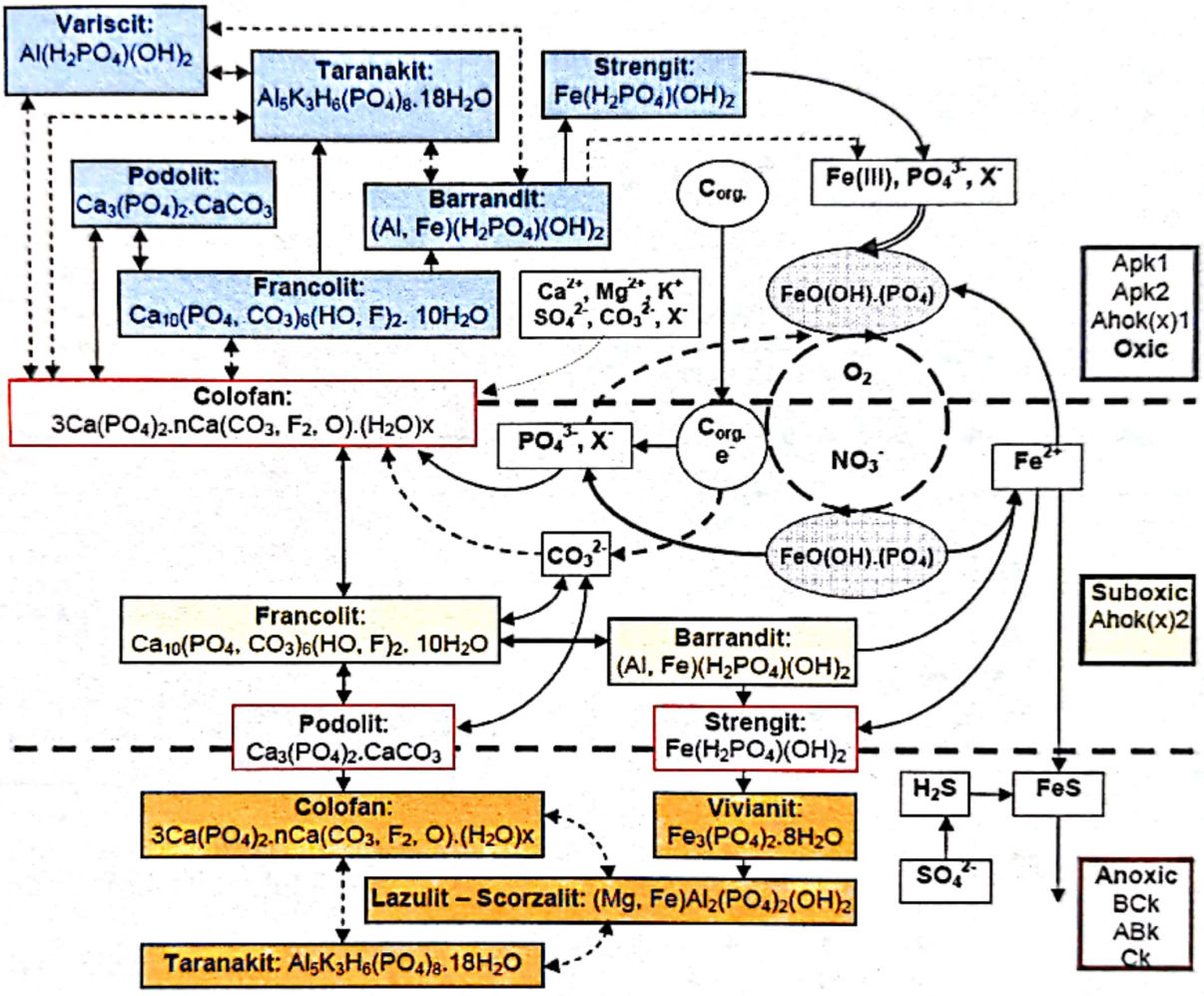


Figura 37. Reprezentarea simplificată a dinamicii fosforului în Antrosolul hortic-fragipanic din sera Copou–USAMV Iaşi. Notaţii: X^- - anioni halogenură (Cl^-, Br^-, F^-); $C_{org.}$ – carbon organic. Cu săgeţi întrerupte sunt reprezentate procesele secundare de transformare a fosforului (procesele conexe transformărilor principale a fosforului – reprezentate cu săgeţi continue) [*D. Bulgariu et al., 2016*]. Diagrama indică faptul că în Antrosolurile hortice-fragipanice fenomenul de segregare pedogeochimică influenţează foarte mult atât modul de distribuţie, cât şi formele de ocurenţă ale fosforului.

Concordant cu precizările din prima parte a acestei secţiuni şi cele din secţiunea III.3, pentru diagnosticarea şi diferenţierea subtipurilor hortice şi a celor hortice-fragipanice la Antrosoluri, propunem următoarele criterii:

• *subtipul hortic*: (**i**) conţinutul de fosfor extractibil prin metoda acetat-lactat > 350 mg P_2O_5 / kg sol; (**ii**) raportul dintre conţinutul de fosfor organic

şi conţinutul de fosfor anorganic < 1,5; (**iii**) conţinutul total în materie organică > 7,5 %; (**iv**) raportul dintre conţinutul de acizi huminici şi conţinutul de acizi fulvici > 2,5 [*figura 38*];

- *subtipul hortic-fragipanic*: (**i**) conţinutul de fosfor extractibil prin metoda acetat-lactat > 350 mg P_2O_5 / kg sol; (**ii**) raportul dintre conţinutul de fosfor organic şi conţinutul de fosfor anorganic > 1,5; (**iii**) conţinut total în materie organică > 7,5 %; (**iv**) raportul dintre conţinutul de acizi huminici şi conţinutul de acizi fulvici < 2,5 [*figura 38*].

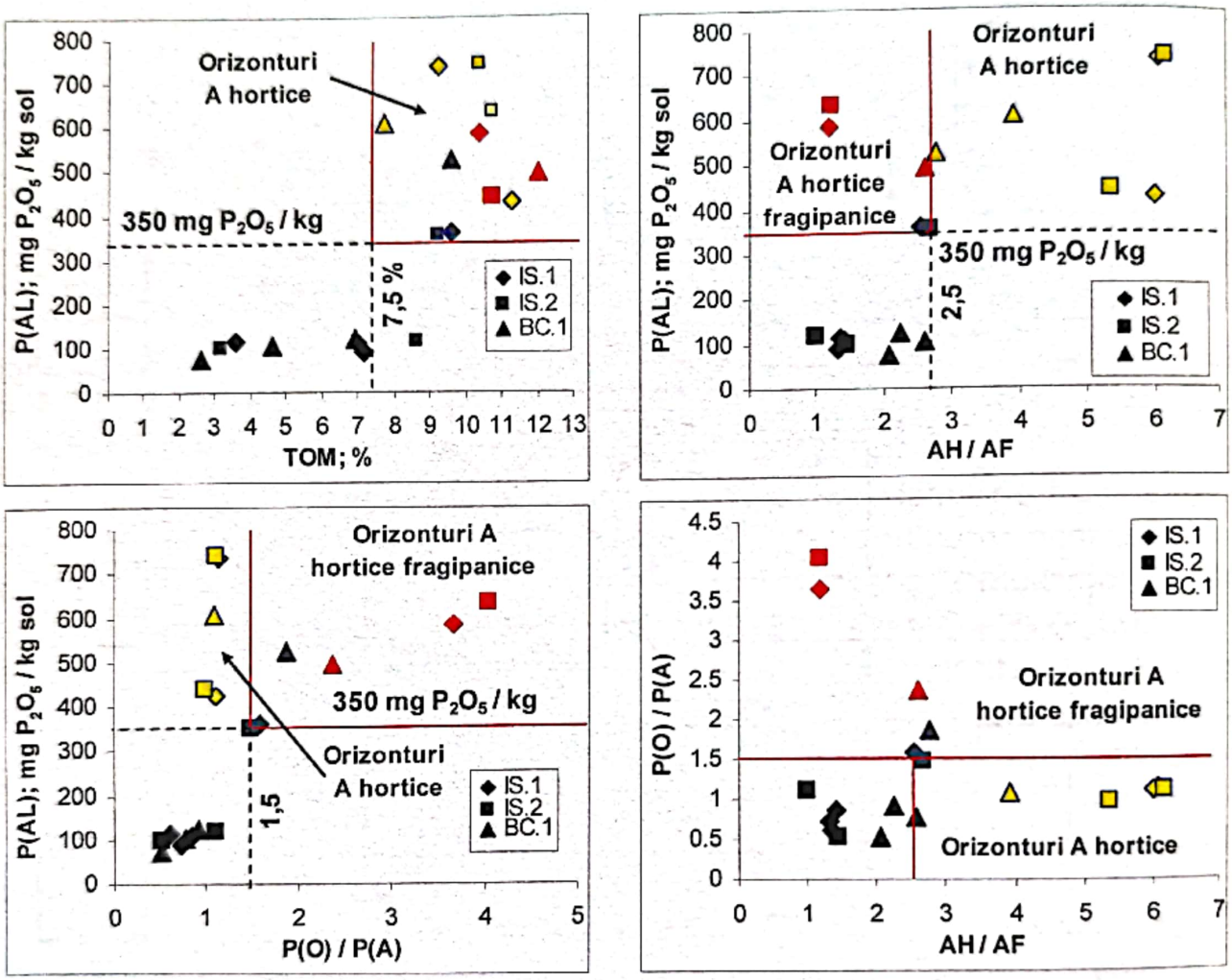


Figura 38. Posibilităţi de diferenţiere a orizonturilor A hortice şi a orizonturilor A hortice-fragipanice în cazul Antrosolurilor din spaţii protejate. Notaţii: P(AL) – fosfor extractibil în acetat-lactat; P(O) – fosfor organic; P(A) – fosfor anorganic; TOM – total materie organică; AH – acizi huminici; AF – acizi fulvici. Date după *D. Bulgariu et al* (2016) – profilele IS.1 şi IS.2; *F. Filipov et al.* (2008) – profilul BC.1.

IV.7-2. Introducerea subtipului erodic-limnic la Antrosoluri

Un caz interesant este cel al lacurilor de interes hidroenergetic din România, unde, datorită marilor variaţii de nivel în zonele de ţărm, se manifestă o puternică eroziune în suprafaţă prin abraziune lacustră, cu pierderea în totalitate a orizontului humifer de la suprafaţă. Rezultă astfel un sol de factură erodică (la nivel de subtip), dar mecanismele producerii sunt

Scanned with OKEN Scanner

altele decât la solurile arabile supuse eroziunii în suprafaţă. În consecinţă, propunerea noastră este de a accepta introducerea unui nou subtip combinat al Antrosolurilor, cel *erodic-limnic* care ocupă suprafeţe semnificative în România. Dacă avem în vedere doar lacul Izvorul Muntelui – Bicaz [*figura 39*], la o lungime totală a ţărmului de cca 80 Km, cu variaţii de nivel de minimum 10 m şi la o lăţime medie a benzii exondate de cca 30 m, rezultă o suprafaţă minimă de 2,4 Km^2 cu acest tip de sol [*C. Rusu et al, 2014; 2016*].

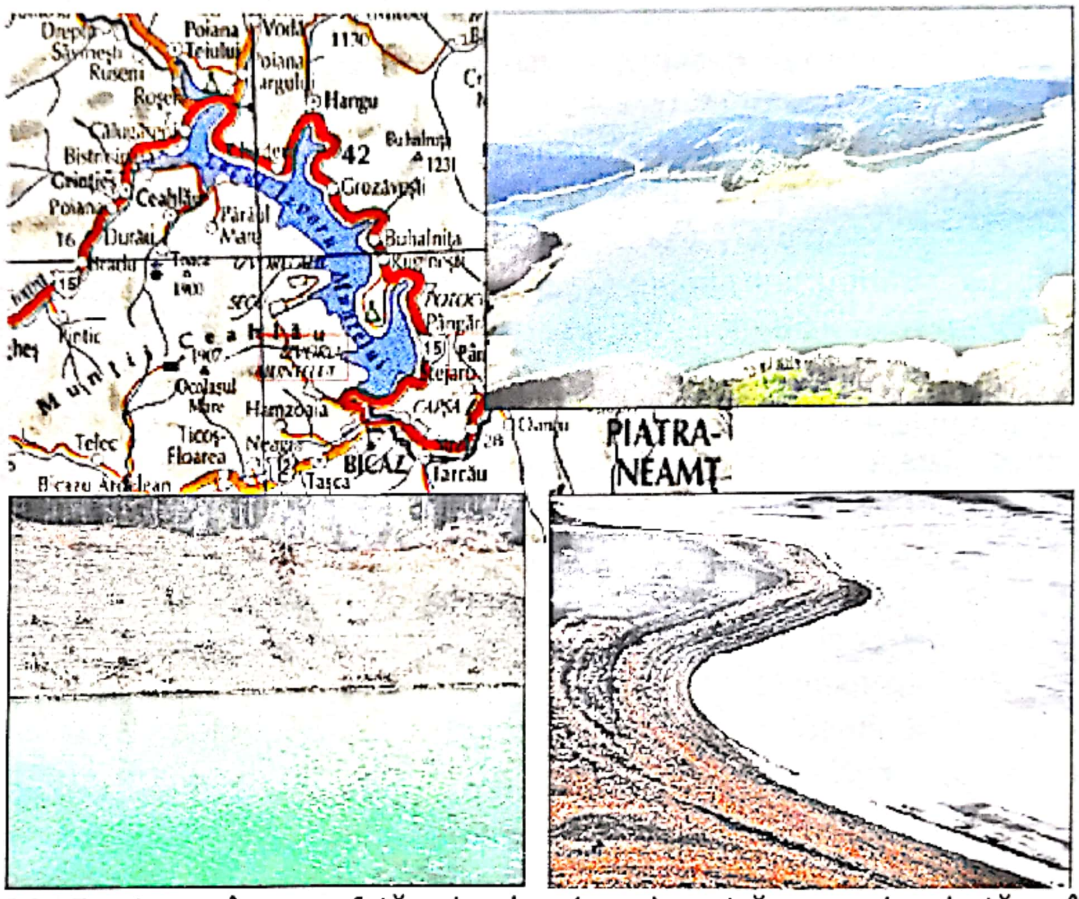


Figura 39. Eroziunea în suprafaţă prin abraziune lacustră a zonelor de ţărm în cazul lacului Izvorul Muntelui – Bicaz.

CONCLUZII

• Practica pedologică şi pedogeochimică a confirmat faptul că nu pentru toate tipurile şi subtipurile de soluri incluse în SRTS 2012 criteriile de diagnoză şi încadrare taxonomică sunt suficient de clare. De asemenea, metodele analitice aplicate curent pentru determinarea indicatorilor pedologici nu sunt totdeauna cele mai adecvate. Studiul nostru aduce o serie de date şi argumente noi referitoare la următoarele probleme: (**i**) oportunitatea introducerii unei noi clase de soluri (Arenisoluri) şi a unui nou tip de sol (Arenosol); (**ii**) oportunitatea reconsiderării unora dintre criteriile de diagnoză şi încadrare taxonomică a Antrisolurilor; (**iii**) necesitatea introducerii de noi criterii de diagnoză ale tipurilor şi subtipurilor de Andosoluri şi Tehnosoluri; (**iv**) necesitatea actualizării metodelor curente de analiză a solurilor.

Scanned with OKEN Scanner

• În legătură cu oportunitatea introducerii în SRTS 2012 a unei noi clase şi a unui nou subtip (Arenisol / Arenosol), aceasta se justifică prin imposibilitatea actuală a încadrării unui sol nisipos, altul decât cel mobilizat eolian (psamosol, *cf. SRTS 2012*), ceea ce creează confuzii şi erori de încadrare în rândul practicienilor. Pentru actualele psamosoluri se propune utilizarea subtipului eolic, în timp ce pentru toate celelalte soluri nisipoase cu geneze diferite propunem utilizarea subtipurilor entic, distric, eutric, calcaric, molic, umbric, gleic etc.

• Sunt propuse noi criterii pentru diagnoza şi încadrarea taxonomică a Antrosolurilor bazate pe: (**i**) aspecte de natură fizico-geografică – introducerea unui nou subtip (erodic-liminic) în cazul suprafeţelor afectate de variaţii mari de nivel ale lacurilor de baraj antropic; (**ii**) aspecte de natură pedogeochimică – acceptarea unor subtipuri de sol combinate care să preia şi proprietăţi ale subtipurilor simple (salinic, sodic, stagnic, gleic etc.): duble (de exemplu: antrosol hortic-gleic, etc.) sau triple (hortic-gleic-salinic).

• Pentru Andosoluri se propun următoarele completări: (**i**) adoptarea unor notaţii adecvate şi definirea la nivel de subtip a proprietăţilor allofanice şi neallofanice, respectiv a gradului de andosolizare; (**ii**) introducerea unor criterii suplimentare pentru diferenţierea subtipurilor allofanice şi neallofanice (de exemplu: raportul dintre conţinutul de rocă şi cel de vitroclaste din materialul parental; compoziţia, structura şi ponderea complecşilor allofanici; raportul allofan / caolinit sau raportul dintre aluminiul extractibil în pirofosfat şi cel extractibil în oxalat).

• Pentru Tehnosoluri propunem următoarele: (**i**) preluarea conceptului şi definirea stratelor (în locul orizonturilor de sol), în corelaţie cu natura şi provenienţa materialului antropogen (exemplu: MA - spolic, mixic, urbic etc.); (**ii**) definirea „orizontului A slab conturat", conform SRTS 2012, cu precizarea suplimentară a existenţei unei grosimi de 10 cm, ca rezultat al pedogenezei; (**iii**) introducerea unor noi subtipuri: arhic pentru site-uri arheologice (definit prin existenţa artefactelor) şi toxic care să redea tipul şi gradul de poluare.

• Tipul de sol Antrosol necesită cele mai multe intervenţii şi precizări, îndeosebi în plan taxonomic şi al diagnozei. Astfel, tipurile simple: hortic, antracvic, copertic, aric, erodic şi decopertic prezintă frecvent şi caracteristici ale altor subtipuri: salinic, sodic, salic, salsodic, natric, stagnic, gleic, ceea ce presupune utilizarea subtipurilor combinate duble, altele decât cele prezentate la subtipurile aric, erodic şi decopertic (ex.: hortic-gleic, hortic-salinic, antracvic-gleic, erodic-stagnic etc.). În cazul subtipurilor combinate pot fi acceptate şi subtipuri triple (ex.: hortic-gleic-salinic, erodic-argic-stagnic etc).

BIBLIOGRAFIE

[1] **Aceves M.B., Grace C., Ansorena J., Densooven L., Brookes P.C.** (1999). *Soil microbial biomass and organic C in a gradient of zinc concentrations in soils around a mine spoil tip*. Soil Biology and Biochemistry, 31, p. 867–876.

Scanned with OKEN Scanner

[2] **Ahrens T.J., McLennan S.M.** (2013). *Sediments and soils: chemistry and abundances. Rock Physics & Phase Relations: A Handbook of Physical Constants.* American Geophysical Union. http://dx.doi.org/10.1029/RF003p0008.

[3] **Aide M., Smith-Aide C.** (2003). *Assessing soil genesis by rare earth elements analysis.* Soil Science Society of America Journal, 67, p. 1470–1476.

[4] **Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., McCarthy P.** (eds.) (1985). *Humic substance in soil, sediments and water: geochemistry, isolation, and characterization.* Wiley, New York.

[5] **Anderson G.M., Crerar D.A.** (1993). *Thermodynamics in Geochemistry. The Equilibrium Model.* Oxford University Press, New York, Oxford.

[6] **Arnalds Ó.** (2004). *Volcanic soils of Iceland.* Catena, 56, p. 3-20.

[7] **Arnalds Ó, Bartoli F., Buurman P., Óskarsson H., Stoops G., García-Rodeja E.** (2007). *Soils of Volcanic Regions in Europe.* Springer, Berlin.

[8] **Balaban S.I., Iancu O.G., Dill H.G., Bulgariu D., Prundeanu I.M.** (2013). *Evolution of sulphide-bearing tailings from the Lesu Ursului mining sector of the Eastern Carpathians, Romania.* Journal of Mineralogy and Geochemistry, 190(3), p. 265-279.

[9] **Barbu N.** (1987). *Geografia solurilor României.* Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

[10] **Barbu N., Lupaşcu Gh., Rusu C.** (1995). *Sinteza pedogeografică preliminară asupra Carpaţilor Orientali.* Factori şi procese pedogenetice din zona temperată (serie nouă), vol. II. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

[11] **Barrera-Bassols N., Zinck J.A., Van Ranst E.** (2006). *Symbolism, knowledge and management of soil and land resources in indigenous communities: Ethnopedology at global, regional and local scales.* Catena, 65, p. 118–137.

[12] **Bartlett R.J., James B.J.** (1979). *Behavior of chromium in soils: III. Oxidation.* Journal of Environmental Quality, 8, p. 31-35.

[13] **Berkowitz B., Dror I., Yaron B.** (2008). *Contaminant Geochemistry. Interactions and Transport in the Subsurface Environment.* Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.

[14] **Beyer L., Blume H.P., Elsner D.C., Willnow A.** (1995). *Soil organic matter composition and microbial activity in urban soils.* Science of the Total Environment, 168, p. 267–278.

[15] **Birke M., Rauch U.** (2000). *Urban Geochemistry: Investigations in the Berlin metropolitan Area.* Environmental Geochemistry and Health, 22, p. 233–248.

[16] **Bockheim J.G., Gennadiev A.N.** (2000). *The role of soil-forming processes in the definition of taxa in Soil Taxonomy and the World Soil Reference Base.* Geoderma, 95, p. 53–72.

[17] **Bockheim J.G., Gennadiyev A.N., Hammer R.D., Tandarich J.P.** (2005). *Historical development of key concepts in pedology.* Geoderma, 124, p. 23–36.

[18] **Borlan Z., Răuţă C.** (1981). *Metodologia de analiză agrochimică a solurilor în vederea stabilirii necesarului de amendamente şi de îngrăşăminte* (vol. I şi II). Academia de Ştiinţe Agricole şi Silvice a României, ICPA Bucureşti.

[19] **Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L.** (2006). *The impact of heavy metals pollution on the buffering and ionic exchange capacity of soils.* Lucrări Ştiinţifice – seria Agronomie, USAMV Iaşi, 49, p. 47–62.

[20] **Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L., Stângă I.C.** (2007). *Mineralogy and geochemistry of andosols from Gurghiu Mountains (Part I).* Lucrări Ştiinţifice - seria Agronomie, USAMV Iaşi, 50, p. 113-128.

[21] **Bulgariu D., Juravle D., Bulgariu L., Macoveanu M., Rusu C.** (2008). *Distribution and migration of chrome in urban soils – Case study: Iasi City*

Scanned with OKEN Scanner

remediere (Comunicare). Zilele Academice Ieşene, Simpozionul Anual de Geografie, Filiala din Iaşi a Academiei Române – Colectivul de Geografie.

[36] **Bulgariu L., Bulgariu D., Robu B., Macoveanu M.** (2007). *The impact of urban soils pollution with heavy metals (Cd, Pb). Case study: Industrial Zone, Iaşi City.* Analele Ştiinţifice ale Universităţii de Vest Timişoara, 16(1), p. 65-82.

[37] **Bulgariu L., Bulgariu D.** (2007). *Distribution and mobility of cadmium and lead in urban soils – case study: Iaşi City – Industrial zone.* Lucrări Ştiinţifice - seria Agronomie, USAMV Iaşi, 50, p. 177-191.

[38] **Bullock P., Gregory P.J.** (1991). *Soils in the Urban Environment.* Blackwell Scientific Publications, Oxford.

[39] **Buol S.W., Southard R.J., Graham R.C., McDaniel P.** (2011). *Soil Genesis and Classification*. Wiley-Blackwell, Chichester, UK.

[40] **Burghardt W.** (1994). *Soils in urban and industrial environments.* Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 157, p. 205–214.

[41] **Butler B.** (1980). *Soil Classification for Soil Survey*. Clarendon Press, Oxford.

[42] **Canarache A.** (1990). *Fizica solurilor agricole*. Ed. Ceres, Bucureşti.

[43] **Capra G.F., Ganga A., Filzmoser P., Gaviano C., Vacca S.** (2016). *Combining place names and scientific knowledge on soil resources through an integrated ethnopedological approach*. Catena, 142, p. 89-101.

[44] **Chander K., Hartmann G., Joergensen R.G., Khan K.S., Lamersdorf N.** (2008). *Comparison of methods for measuring heavy metals and total phosphorus in soils contaminated by different sources.* Archives of Agronomy and Soil Science, 54(4), p. 413–422.

[45] **Chen Y.F., Cao Z.P., Popescu L., Kiepper B.H.** (2014). *Static and Dynamic Properties of Soil Food Web Structure in a Greenhouse Environment.* Pedosphere, 24(2), p. 258–270.

[46] **Chiriţă C.D.** (1978). *Caracterizarea şi clasificarea solurilor în scopuri ecologice*. Ed. Academiei Române, Bucureşti.

[47] **Codarcea V.** (1972). *Date comparative privind compoziţia mineralogică a unor soluri formate pe andezite (Munţii Gutâi)*. Lucrările Conferinţei Naţionale pentru Ştiinţa Solului (1970), Publicaţie SNRSS, nr. 10B, Bucureşti.

[48] **Conea A., Ghinea P.** (1972). *Soluri formate pe roci vulcanice. Definiţie. Condiţii de formare. Clasificare. Succesiune în altitudine*. Analele Institutului de Cercetări Pedologice, Bucureşti, vol. XL.

[49] **Davidescu D., Davidescu V.** (1992). *Agrochimie horticolă*. Ed. Academiei Române, Bucureşti.

[50] **Dănescu F., Cornei C., Drăgan D.** (2010). *Corelarea Sistemului Român de Clasificare a solului (SRCS, 1980) cu Sistemul Român de Taxonomie a solurilor (SRTS, 2003)*. Ed. Silvică, Bucureşti.

[51] **Demetriades A., Birke M., Locutura J., Bellan A.B., Duris M.** (2010). *Urban Geochemistry – Studies in Europe*. Bulletin of the Geological Society of Greece, XLIII, No. 5, p. 2338–2349.

[52] **De Vivo B., Belkin H.E, Lima A.** (2008). *Environmental Geochemistry. Site Characterization, Data Analysis and Case Histories*. Elsevier, Amsterdam.

[53] **Donisă C., Rusu C., Mocanu R., Lupaşcu A.** (1998). *Aspecte fizico-chimice cu implicaţii pedogenetice ale andosolurilor şi solurilor andice din Munţii Oaş-Gutâi.* Lucrările Seminarului Geografic „Dimitrie Cantemir", nr. 17-18 (1997-1998), Iaşi.

[54] **Drever J.I.** (2005). *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*. Treatise on Geochemistry, vol. 5. Elsevier, Amsterdam.

[55] **Edelstein-Heller D., Atanasescu R., Stoica E., Ţigănaş L., Constantinescu M., Nedelcu C., Călinescu E.** (1974). *Caracterizarea chimică a solurilor formate pe*

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VII

CONSIDERAŢII PRIVIND NECESITATEA ACTUALIZĂRII ŞI COMPATIBILIZĂRII METODELOR DE ANALIZĂ A SOLURILOR UTILIZATE ÎN ROMÂNIA (PARTEA I)

Dumitru BULGARIU[1,2], Laura BULGARIU[3], Constantin RUSU[1,2],

[1]Academia Română, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, nr. 8, 700505, Iaşi, România, e-mail: *dbulgariu@yahoo.com*
[2]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, nr. 20A, 700505, Iaşi, România
[3]Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iaşi, Facultatea de Inginerie Chimică şi Protecţie a Mediului „Cristofor Simionescu", Str. Prof. dr. docent Dimitrie Mangeron, nr. 73, 700050, Iaşi, România

I. Problematica actuală în domeniul analizei solurilor
II. Strategii integrate de cercetare a solurilor
III. Determinarea mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor
III.1. Aspecte preliminare
III.2. Necesitatea reevaluării metodologiilor de lucru
III.3. Consideraţii privind interpretarea rezultatelor
IV. Concluzii
Bibliografie

CONSIDERATIONS ON THE NEED FOR UPDATE AND COMPATIBILITY OF SOILS ANALYSIS METHODS USED IN ROMANIA (PART I)

The methodology for the development of the pedological studies [N. Florea et al., 1987], which is actually the only "official" work guide for the soil science researchers, includes a relatively small repertoire of analysis methods that have not been updated for over 30 years. Many of these methods, in the formulations included in the "Methodology for the development of the pedological studies", don't correspond any longer to the current requirements in the field of the Soil Science, and the limit values of some pedological indicators are either inactual or can not be accurately differentiated at the level required by the international and European norms. From our point of view, an up-to-date edition of the "Methodology for pedological studies" is more than necessary. However, it is neither necessary nor useful to carry out the updating and compatibility of the soil analysis methods in Romania by "translating ad-literam" of those described in the methodologies of different countries, as their ignorance and exacerbation of conservative tendencies it is not beneficial. The main objective of this study is to discuss some issues related to the necessity of updating the soil analysis methods applied in Romania and their compatibility with those used at European and international level. We did not intend to make a critical review, as we did not intend to highlight the causes of the present state of the soil science in

Romania (these are more than obvious). However, we propose a series of possible solutions for the emerging issues in the analytical practice of the Soil Science mentioned in the literature. In this context we have discussed the following issues: (i) the opportunity to develop integrated soil analysis strategies; (ii) the need to update the methods for determining the parameters that characterize the ion exchange properties of soils. For these aspects both our results and existing views in the literature are presented, respectively a series of theoretical and experimental arguments, related to an analysis methodology or another, in the idea of their updating and compatibility. Obviously we can not impose a certain methodology of analysis (and we have not proposed it !), our aim is to bring to the scientific community a series of different proposals. Validation or invalidation of certain analytical methodologies will be the result of discussions and analysis of the scientific community in the field of the Soil Science in Romania.

Key words: *soils analysis; integrated strategies of analysis; ion exchange capacity*

I. PROBLEMATICA ACTUALĂ ÎN DOMENIUL ANALIZEI SOLURILOR

Reglementările referitoarele la gestionarea şi protecţia resurselor de sol adoptate la nivel european au determinat modificări profunde atât ale metodologiilor de analiză a solurilor, cât şi ale indicatorilor pedologici, agrochimici şi fizico-chimici utilizaţi la diagnosticarea şi încadrarea taxonomică, stabilirea calităţii şi / sau a gradului de degradare a solurilor etc. [*European Commission, 1995; 2001; 2004; 2006*]. În România gradul de adaptare la noile cerinţe este foarte redus. O comparaţie a nivelului atins şi a tendinţelor de evoluţie în domeniul Ştiinţei solului indică un decalaj semnificativ între România şi majoritatea ţărilor europene [*European Commission, 2009; D. Bulgariu et al., 2014.a; C. Rusu et al., 2016.b*]. Eforturile depuse, în principal de cercetători şi mai puţin de către instituţiile abilitate din România, pentru actualizarea metodelor de analiză a solurilor şi compatibilizarea lor cu standardele Uniunii Europene, sunt mai mult decât lăudabile, însă insuficiente pentru a diminua decalajul existent.

În acest context apare frecvent şi întrebarea: ce anume generează decalajele (atât la nivel teoretic, cât şi la nivel aplicativ) între *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice* [*N. Florea et al., 1987*] din România şi medologiile din alte ţări ? Răspunsul la această întrebare este oferit, în manieră retorică, de o bună parte din literatura de specialitate din România, respectiv într-o manieră obiectivă de logica evoluţiei ştiinţifice. Să încercăm să dăm o explicaţie (nu neapărat şi un răspuns !). O bună parte dintre practicienii din domeniul Ştiinţei solului, dintr-un motiv sau altul, nu ţin pasul cu tendinţele şi ritmul de evoluţie actual al concepţiilor şi teoriilor din domeniile conexe pe care se sprijină Ştiinţa solului. Nu este de neglijat nici influenţa modului, fragmentar şi conservator, în care evoluează per ansamblu

Scanned with OKEN Scanner

Ştiinţa solului din România. Dincolo de aceste aspecte, ştiinţa evoluează (cu sau fără noi) şi de noi depinde dacă ţinem pasul cu evoluţia, sau nu. Pe de altă parte, la nivel de strategie naţională, aspecte legate de Ştiinţa solului sunt considerate „de importanţă secundară" şi nu beneficiază în acest moment (după cum nici în ultimii cca. 30 de ani nu a beneficiat) de suportul logistic care să-i permită o dezvoltare progresistă şi nu una recurentă. Ceea ce se uită sau se neglijează este că principala resursă a unei ţări (după resursa umană) este „resursa de sol".

În Ştiinţa solului (cât şi în domeniile conexe) din România, la capitolul mediatizare şi „teoretizare" a conceptelor şi principiilor de actualizare şi compatibilizare a metodelor de analiză a solurilor, lucrurile stau foarte bine. Aproape că nu există manifestări ştiinţifice şi publicaţii din domeniu în care să nu fie dezbătute şi promovate aceste aspecte. Din păcate, lucrurile se opresc, de cele mai multe ori, doar la nivelul discuţiilor şi dezbaterilor, ecourile acestora în plan aplicativ fiind anemice, inconsecvente şi superficiale. Realizările veritabile în direcţia actualizării şi compatibilizării metodelor de analiză a solurilor din România cu tendinţele actuale la nivel internaţional şi european sunt insuficiente din punct de vedere numeric, consistenţă şi arie de cuprindere. Mai mult, o parte dintre aceste realizări, din motive greu de înţeles şi de acceptat într-o logică normală, sunt minimalizate sau ignorate.

Odată cu elaborarea *Sistemului Român de Taxonomie a Solurilor*, SRTS-2012 [*N. Florea et al., 2012*], adoptat oficial în România în ideea compatibilizării cu cel internaţional (WRB-SR), o parte dintre problemele subliniate anterior au fost soluţionate. Însă doar aparent. Indicarea unor metode de determinare pentru diferiţi indicatori pedologici, a anumitor valori limită şi a unor moduri de interpretare ale acestora nu se pot constitui ca soluţii ale problemelor luate în discuţie. În numeroase intervenţii, *C. Rusu şi colab.* (2009.a,b; 2010; 2013; 2014; 2016.a,b) au subliniat, cu argumente teoretice şi practice, necesitatea reconfigurării Sistemului Român de Taxonomie a solurilor (SRTS 2012) astfel încât acesta să fie compatibil nu numai cu WRB-SR (*World Reference Base for Soil Resources*) ci şi cu realitatea pedologică din România. În acest context, a fost evidenţiată şi necesitatea actualizării şi compatibilizării metodelor de analiză a solurilor aplicate curent în România cu cele în uz la nivel european. Ambele iniţiative au rămas deocamdată (şi probabil vor mai rămâne) doar la nivel de propunere şi, evident, de „discuţii".

Metodologia de elaborare a studiilor pedologice [*N. Florea et al., 1987*], care reprezintă în fapt singurul ghid de lucru „oficial" pentru practicienii din domeniul Ştiinţei solului, include un repertoriu relativ restrâns de metode de analiză a solurilor, care nu au mai fost actualizate de mai bine de 30 de ani. Multe dintre aceste metode, în formulările incluse în *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice*, nu mai corespund cerinţelor actuale din domeniul Ştiinţei solului. De asemenea, valorile limită ale unor indicatori pedologici

Scanned with OKEN Scanner

precizaţi în *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice*, fie nu mai sunt de actualitate, fie nu pot realiza diferenţieri la nivelul de acurateţe impus de normativele internaţionale şi europene [*A.L. Page et al., 1982; A. Klute, 1986; R.L. Westerman, 1991; G.E. Rayment şi F.R. Higginson, 1992; European Commission, 1995; 2009; D.L. Sparks et al., 1996; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006; D. Bulgariu et al., 2014.a,b,c; C. Rusu et al., 2014; 2016.a,b,c*]. Din punctul nostru de vedere, o ediţie actualizată a *Metodologiei de elaborare a studiilor pedologice* este mai mult decât necesară.

În ceea ce priveşte sistematizarea, generalizarea şi corelarea informaţiilor referitoare la metodele de analiză, respectiv interpretarea datelor experimentale în domeniul Ştiinţei solului, la nivel naţional se constată existenţa unui deficit pronunţat. Acest lucru este evidenţiat în primul rând de precaritatea bazelor de date fizico-chimice existente şi numărul redus de monografii şi tratate din domeniul Ştiinţei solului. Această stare de fapt este menţinută, şi chiar amplificată de multe ori, de câteva tendinţe cu manifestări pregnante în ultimii 25 de ani la nivel naţional: (**i**) o anumită lipsă de interes a instituţiilor statului faţă de Ştiinţa solului şi domeniile conexe (evidenţiată de investiţiile foarte reduse, ca număr şi volum, făcute după 1990 în cercetarea fundamentală şi aplicativă, precum şi de superficialitatea şi inconsecvenţa „politicilor" implementate la nivel naţional şi regional); (**ii**) orientarea cercetării bazată pe direcţii, programe sau proiecte cu obiective mult prea vagi (uneori futuriste şi doar intuitiv corelate cu realitatea pedologică din România), pentru ca finalitatea acestora să poată fi redată prin rezultate concrete şi utile în rezolvarea problemelor complexe din domeniul Ştiinţei solului; (**iii**) diminuarea semnificativă a numărului de specialişti şi, ceea ce este cel mai îngrijorător, scăderea numărului de tineri cercetători care optează pentru specializări în domeniul Ştiinţei solului.

Destul de frecvent în practica din domeniul Ştiinţei solului, interpretarea şi compararea rezultatelor analitice obţinute în laboratoare diferite sunt îngreunate de absenţa unui sistem unitar de aplicare a metodelor şi tehnicilor experimentale, precum şi de raportare a rezultatelor analitice. Datele din literatura de specialitate evidenţiază existenţa unor diferenţe semnificative în ceea ce priveşte modul de aplicare a tehnicilor analitice, maniera de raportare a rezultatelor analitice şi semnificaţiile atribuite acestora, nomenclatura utilizată pentru definirea mărimilor fizico-chimice, notaţiile şi unităţile de măsură utilizate pentru acestea etc. [*G.E. Rayment et al. 2009; M. Thompson şi R. Wood, 1993; A.M. Ure, et al., 1993; A.R. Conklin Jr., 2005*]. Uneori această stare de fapt este amplificată de erori de traducere a termenilor de specialitate dintr-o limbă în alta, precum şi de divergenţele conceptuale dintre cercetători de diferite formaţii ştiinţifice (chimişti, pedologi, geografi, geologi, mineralogi, geochimişti, agrochimişti etc.) [*D. Bulgariu et al., 2014.a,b*]. Astfel de observaţii sunt frecvente în literatura de specialitate şi, cu toate că au fost formulate de specialişti de marcă din Ştiinţa solului şi domeniile

Scanned with OKEN Scanner

conexe în publicaţii internaţionale de prestigiu, nu au avut un impact prea mare, nici asupra cercetătorilor şi nici asupra mediilor academice. Rezultate vizibile au început să apără numai după ce diferite organizaţii ştiinţifice internaţionale au impus ca necesitate compatibilizarea metodelor de analiză, a terminologiei, criteriilor şi sistemelor de clasificare, precum şi a modului de raportare şi interpretare a rezultatelor analitice. Atingerea acestor obiective se realizează însă foarte lent, dat fiind, în principal, reticenţa manifestată în diferite ţări (cum este şi cazul României) de grupuri de cercetători şi instituţii naţionale.

La nivel naţional se manifestă tacit un curent de opinie conform căruia nu ar fi necesare modificări semnificative ale metodelor actuale de analiză a solurilor şi nici o diversificare a repertoriului de metode analitice alternative la cele existente, sub amendamentul că un astfel de demers ar putea crea confuzii în rândul practicienilor. În plus, nici nu ar putea fi realizat datorită limitărilor de ordin tehnic ale laboratoarelor de profil din România. Din punctul nostru de vedere, actualizarea metodelor de analiză a solurilor şi diversificarea acestora sunt impuse cu necesitate de diversitatea obiectivelor urmărite de studiile din domeniul Ştiinţei Solului, varietatea largă a sistemelor sol-apă-plante, chiar şi de diferenţele de dotare a laboratoarelor de profil din România. Dacă privim lucrurile debarasaţi de reticenţe conceptuale conservatoare, atunci se poate ajunge mai lesne la concluzia că nu diversitatea metodelor de analiză a solurilor constituie problema în sine, ci alte două aspecte: (i) modul de aplicare a metodelor analitice şi de interpretare a rezultatelor experimentale; (ii) gradul de compatibilitate dintre metodele de analiză utilizate în România şi cele aplicate în celelalte ţări din Uniunea Europeană. Referitor la ultimul aspect trebuie subliniat faptul că nu este nici necesar şi nici util să se realizeze compatibilizarea metodelor de analiză a solurilor din România prin „translatarea ad-literam" a celor descrise în metodologiile din diferite ţări, după cum nici ignorarea acestora şi exacerbarea tendinţelor conservatoare nu este benefică.

În ceea ce priveşte partea de metode de analiză, actuala *Metodologie de elaborare a studiilor pedologice* [*N. Florea et al., 1987*], în multe privinţe, nu mai corespunde nivelului actual al cerinţelor, multiple şi complexe, din domeniul Ştiinţei solului, aceasta constituindu-se în acest moment mai mult ca un „review orientativ" decât ca un ghid riguros de lucru pentru practicieni. Încercarea de „îmbinare" a concepţiilor şi metodelor de analiză de inspiraţie sovietică [*G. Iovschi, 1963; Gr. Obrejanu et al.,1964 ş.a.*] cu cele din alte ţări (în special din SUA) [*A.L. Page et al., 1982; A. Klute, 1986; R.L. Westerman, 1991; D.L. Sparks et al., 1996*] este lăudabilă, însă insuficientă pentru a asigura la nivel naţional un repertoriu cel puţin satisfăcător de metode pentru analiza solurilor. Contribuţiile aduse la modernizarea şi flexibilizarea metodelor de analiză a solurilor aplicate în România [*D. Davidescu et al., 1963; Z. Borlan şi Cr. Hera, 1973; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; V. Davidescu*

Scanned with OKEN Scanner

şi D. Davidescu, 1983; D. Bulgariu şi C. Rusu, 2006.a; D. Bulgariu et al, 2014.a,b; R. Lăcătuşu et al., 2017 ş.a.], apreciabile prin volumul de informaţii, dar mai ales prin calitatea acestora, nu au modificat nici starea de închistare a *Metodologiei de elaborare a studiilor pedologice* din România şi nici maniera de abordare „tradiţională" a majorităţii cercetătorilor din domeniul Ştiinţei solului. Acest aspect este inexplicabil în raport cu contextul evoluţiei ştiinţifice promovate la nivel internaţional şi mai ales european din ultimii 30 de ani.

Principalul obiectiv al acestui studiu îl reprezintă punerea în discuţie a unor probleme referitoare la necesitatea actualizării metodelor de analiză a solurilor aplicate în România şi compatibilizarea acestora cu cele utilizate în acest moment la nivel european şi internaţional. Nu ne-am propus să realizăm un review critic asupra problemelor menţionate anterior, însă, ca punct de plecare al discuţiilor din secţiunile şi studiile următoare, prezentarea obiectivă a problematicii actuale a Ştiinţei solului din România, comparativ cu tendinţele existente pe plan internaţional (expusă în această secţiune), considerăm că este necesară. De asemenea, nu ne-am propus să evidenţiem cauzele stării actuale din Ştiinţa solului din România (nu că nu ar fi necesare, însă o astfel de abordare nu ar fi utilă demersurilor noastre), ci să propunem o serie de soluţii posibile pentru problemele existente. În acest context, în acest studiu am luat în discuţie următoarele aspecte: (i) oportunitatea elaborării unor strategii funcţionale de analiză a solurilor; (ii) actualizarea şi compatibilizarea metodelor de determinarea a mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic a solurilor. Pentru acestea sunt prezentate atât punctele de vedere proprii, cât şi cele existente în literatura de specialitate, respectiv o serie de argumente teoretice şi experimentale referitoare la o metodologie de analiză sau alta, în ideea actualizării şi compatibilizării lor. Nu intenţionăm să impunem o anumită metodologie de analiză, scopul nostru fiind de a aduce în discuţia comunităţii ştiinţifice propunerile noastre.

II. STRATEGII INTEGRATE DE CERCETARE A SOLURILOR

Redimensionarea şi actualizarea metodelor de analiză şi a modelelor de interpretare a datelor analitice, integrarea coerentă şi funcţională a acestora în cadrul unor strategii funcţionale de cercetare, precum şi stabilirea de normative şi protocoale unitare de evaluare a datelor, reprezintă probleme de prim ordin în Ştiinţa solului. Conform cerinţelor actuale, metodele de analiză a solurilor trebuie să îndeplinească două condiţii esenţiale: (i) să răspundă cât mai bine complexităţii chimico-mineralogice şi structurale ale solurilor, precum şi obiectivelor studiilor de diferite facturi (pedologice, agrochimice, pedogeochimice, ecologice etc.); (ii) să fie suficient de precise şi flexibile pentru a putea furniza rezultate relevante din punct de vedere analitic şi să poată fi uşor de adaptat pentru tipuri genetice, categorii funcţionale şi utilizări

Scanned with OKEN Scanner

variate ale solurilor. Maniera în care sunt aplicate frecvent metodele de analiză a solurilor limitează de multe ori performanţele analitice ale acestora (precizia, selectivitatea, domeniul de lucru,reproductibilitatea etc. – *tabelul 1*), ceea ce se răsfrânge asupra relevanţei analitice a rezultatelor, respectiv a calităţii interpretărilor şi expertizelor realizate (diagnosticare şi încadrare taxonomică, stabilirea claselor de calitate, precizarea tipului şi nivelului de poluare etc).

Tabelul 1. Caracteristicile metodelor analitice de bază utilizate în analiza solurilor [adaptare după *J.A. Dean, 1995; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*].

Metode	Domeniul de lucru moli / L	Precizia %	Selectivitatea
Gravimetrie	$10^{-1} - 10^{-2}$	0,1	Redusă-moderată
Titrimetrie	$10^{-1} - 10^{-4}$	0,1 – 1	Redusă-moderată
Electrogravimetrie	$10^{-1} - 10^{-4}$	0,01 – 2	Medie
Potenţiometrie	$10^{-1} - 10^{-6}$	2	Bună
Spectrofotometrie UV-VIS	$10^{-3} - 10^{-6}$	2	Bună-moderată
Spectrometrie atomică	$10^{-3} - 10^{-9}$	2 – 10	Bună
Fluorimetrie	$10^{-6} - 10^{-9}$	2 – 5	Moderată
Cromatografie	$10^{-3} - 10^{-9}$	2 – 5	Bună

„Strategia de cercetare" sau strategia metodologiei de analiză / cercetare desemnează, în principiu, strategia de realizare practică a unor analize / cercetări complexe, care include toate etapele strict necesare, metodele, procedeele şi tehnicile analitice cele mai adecvate, integrate şi optimizate, concordant cu obiectivele concrete ale unui anumit studiu, complexitatea probelor studiate, disponibilităţile tehnice şi (aspect foarte important !) necesitatea de a obţine rezultate / expertize cu grad ridicat de relevanţă ştiinţifică [*L. Roman et al., 1998; D. Bulgariu şi C. Rusu, 2006.a; D. Bulgariu et al., 2014.a,b*].

Abordarea analizei solurilor prin intermediul strategiilor integrate de analiză permite obţinerea (în timp relativ scurt şi cu costuri minime) unui volum suficient de date (relevante din punct de vedere analitic) pentru a se putea realiza caracterizarea riguroasă a solurilor. În cadrul unor strategii de analiză / cercetare, limitările intrinseci ale metodelor şi tehnicilor de analiză [*tabelul 1*] sunt în mare parte compensate de condiţiile de optim impuse de metodologia de analiză, precum şi de dublarea acestora cu metode de modelare teoretică şi experimentală, de simulare sau geostatistice. Un model general de abordare a analizei solurilor prin intermediul strategiilor integrate de analiză este prezentat în figura 1.

Destul de frecvent în practica din domeniul Ştiinţei solului, problemele referitoare la selecţia metodelor de analiză şi utilizarea optimă a acestora este abordată într-o manieră superficială, fie prin aplicarea mecanică a unor procedee de lucru fără a se ţine cont prea mult de natura probelor (solurilor) analizate, fie prin „adaptarea", mai mult sau mai puţin adecvată, a unor

Scanned with OKEN Scanner

tehnici şi procedee de analiză din diferite domenii (pedologie, geochimie, chimie, fizică, biologie etc.) [*D. Bulgariu şi C. Rusu, 2006.a*]. Astfel de abordări conduc, de cele mai multe ori, la rezultate îndoielnice şi inadecvate pentru caracterizarea riguroasă a solurilor. În plus, utilizarea unor metode „de avarie" sub argumentul că „merge şi aşa", nu poate oferi soluţii viabile problemelor vizate de un studiu sau altul, însă poate introduce în literatura de specialitate date „toxice" (imprecise, nesigure etc.) generatoare de confuzii, interpretări şi decizii eronate.

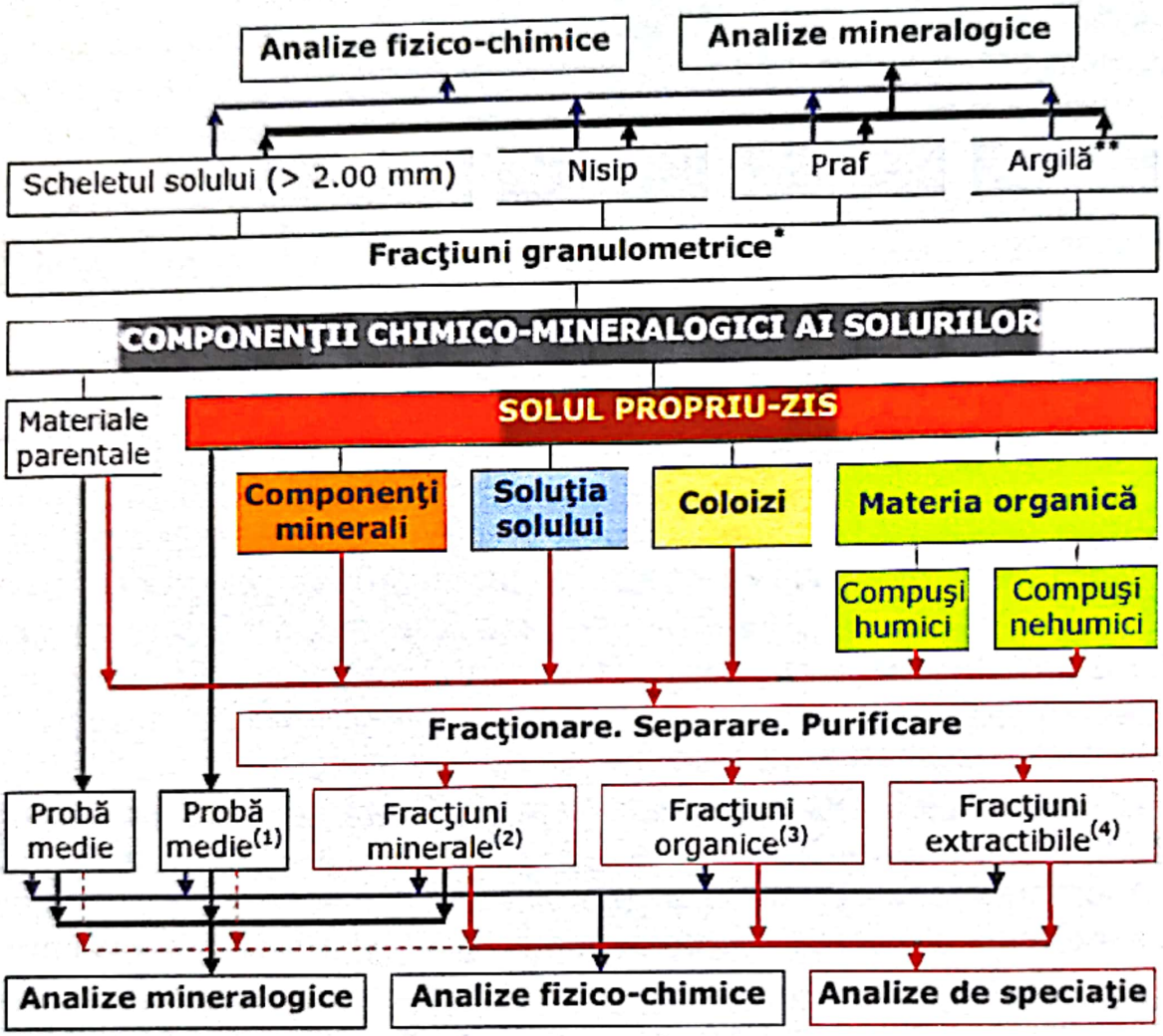


Figura 1. Distribuţia generală a componenţilor între compartimentele structurale ale solului şi principalele modalităţi de realizare a analizelor. *Încadrarea dimensională a fracţiunilor granulometrice diferă de la un sistem taxonomic la altul, respectiv denumirile fracţiunilor granulometrice utilizate în Ştiinţa solului diferă de cele utilizate în alte domenii (geologie, geotehnică etc.). **Termenul nu este sinonim cu „minerale argiloase". (1)Obţinută din proba de sol brută după eliminarea materialelor parentale şi a materialelor vegetale. (2)Fracţiunile pot conţine grupuri de minerale sau un singur mineral. (3)Fracţiunile pot conţine unul sau mai mulţi compuşi organici. (4)Se referă la formele extractibile ale macroelementelor, microelementelor, compuşilor organici, sărurilor solubile etc. [*D. Bulgariu et al., 2014.b, cu modificări şi completări*].

În opinia noastră, o abordare raţională a analizei solurilor prin intermediul strategiilor integrate de cercetare trebuie să aibă în vedere cel puţin trei aspecte importante:

Scanned with OKEN Scanner

(**i**) Solurile se comportă ca sisteme foarte complexe, dinamice şi interactive, în care componenţii chimico-mineralogici nu există izolaţi şi independenţi. Invariant, componenţii chimico-mineralogici ai solurilor se asociază în mod selectiv între ei (asociaţii naturale sau forţate; parageneze etc.), ceea ce impune existenţa unor corelaţii specifice între conţinuturile, formele de ocurenţă şi modurile de distribuţie spaţială ale acestora [*W.C. Dahnke şi R.A. Olsen, 1990; G. Sposito, 1994; 2008; C. Reimann şi P. de Caritat, 1998; H.L. Bohn et al., 2001; R. Amundson, 2003; R.A. Feddes şi J.C. van Dam, 2005; N. Florea, 2013; D. Bulgariu et al., 2014.a,b*]. În consecinţă, la selecţia metodelor de analiză şi integrarea lor într-o strategie de analiză, trebuie să se aibă în vedere şi gradul de interdependenţă dintre componentele chimico-mineralogice analizate.

(**ii**) Varietatea foarte largă, atât a obiectivelor urmărite de studiile din domeniul Ştiinţei solului, cât şi a tipurilor de soluri studiate. La selecţia metodelor de analiză şi integrarea lor într-o strategie de analiză este important să se ţină cont în egală măsură, atât de particularităţile solurilor ce trebuie analizate, cât şi de obiectivele concrete ale studiilor [*W.C. Dahnke şi R.A. Olsen, 1990; M. Thompson şi R. Wood, 1993; D. Hortensius şi R. Welling, 1996; D. Bulgariu et al., 2014.a,b*]. De exemplu, analiza materiei organice din tehnosoluri se realizează pe baza unor strategii de analiză principial diferite de cele aplicate în cazul solurilor agricole. Aceasta deoarece în cazul tehnosolurilor este necesară diferenţierea materiei organice pedogenetice de cea antropogenă şi stabilirea ponderii şi formelor de ocurenţă a fiecăreia dintre acestea la conţinutul total de materie organică [*G.R. Aiken et al., 1985; P. Bullock şi P.J. Gregory, 1991; R.V. Pouyat et al., 2010*].

(**iii**) Metodologia de analiză a solurilor trebuie să fie foarte bine corelată cu Sistemul Român de Taxonomie a Solurilor (SRTS 2012), iar actualizarea şi compatibilizarea acestora cu WRB-SR trebuie să se realizeze simultan şi în strânsă corelaţie.

III. DETERMINAREA MĂRIMILOR CE CARACTERIZEAZĂ PROPRIETĂŢILE DE SCHIMB IONIC ALE SOLURILOR

III.1. Aspecte preliminare

Însuşirile ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor, deşi reprezintă indicatori primari de diagnosticare şi încadrare taxonomică, respectiv de estimare a calităţilor agrochimice a solurilor, uneori sunt trataţi superficial, atât în ceea ce priveşte metodele de determinare, cât şi în ceea ce priveşte modul de interpretare a rezultatelor. *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice* [*N. Florea et al., 1987*], ca şi alte monografii pe această temă din România, recomandă pentru determinarea însuşirilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor anumite metode,

Scanned with OKEN Scanner

descrise mai mult sau mai puţin explicit, însoţite de diverse note referitoare la particularităţile (impuse cu precădere de categoria de soluri analizate) în raport cu care trebuie aplicate metodele generale de analiză. Referitor la acestea, datele din literatura de specialitate au evidenţiat o serie de probleme cu implicaţii importante în practica analitică din Ştiinţa solului şi domeniile conexe: (i) după modul în care sunt prezentate, metodele de determinare a însuşirilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor au doar aparent caracter unitar, în realitate acestea apar mai degrabă ca o juxtapunere de cazuri particulare subordonate într-o anumită măsură metodologiilor generale; (ii) potenţialul analitic al metodelor recomandate nu este totdeauna suficient de bine precizat; (iii) nu sunt prezentate şi alte metode de analiză, alternative la cele considerate „standard"; în unele studii sunt făcute doar sumare trimiteri bibliografice privind posibile metode alternative de analiză; (iv) metodele „recomandate" nu sunt actualizate, acestea fiind, de cele mai multe ori, într-un decalaj evident faţă de nivelul actual al studiilor care se realizează la nivel internaţional; (v) existenţa unor inconsecvenţe majore privind modul de exprimare şi interpretare a rezultatelor analitice.

În opinia noastră, o serie de aspecte referitoare la metodele de determinare a însuşirilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor descrise în *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice* [*N. Florea et al., 1987*], precum şi în alte manuale şi monografii din România, ar trebui abordate şi revizuite într-o manieră mai riguroasă: (i) reevaluarea metodologiilor de determinare, actualizarea, optimizarea şi compatibilizarea lor, concordant cu aspectele precizate în *secţiunea II*; (ii) actualizarea şi redimensionarea modului de relaţionare a rezultatelor analitice cu teoriile şi concepţiile actuale, atât din domeniul Ştiinţei solului, cât şi din alte domenii (chimie fizică, geochimie, geologie etc.). Aceste probleme, pe care le vom discuta în paragraful următor, se pot constitui ca propuneri pentru completarea şi / sau modificarea unor metode de analiză existente în actuala *Metodologie de elaborare a studiilor pedologice*, sau ca observaţii utile în elaborarea unei metodologii actualizate de analiză a solurilor din România.

III.2. Necesitatea reevaluării metodologiilor de lucru

Determinarea capacităţii de schimb cationic (CSC), în general a mărimilor prin intermediul cărora sunt caracterizate proprietăţile de schimb ionic ale solurilor, se realizează practic în două etape: (i) „extracţia" (percolarea; deplasarea; levigarea), individuală sau în grup, a cationilor schimbabili din sol (sub-etape de lucru: descompunerea prealabilă a carbonaţilor alcalini şi alcalino-pământoşi; saturarea solului cu un anumit cation de schimb; deplasarea sau eluţia cationului saturant din proba de sol); (ii) determinarea cantitativă prin metode specifice a cationilor din „extractele

Scanned with OKEN Scanner

de sol" [*Gr. Obrejanu et al., 1964; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; J.D. Rhoades, 1982; N. Florea et al., 1987; R. Lăcătuşu et al., 2017*].

1. În mod obişnuit, pentru a desemna operaţiile incluse în cadrul primei etape de determinare a CSC a solurilor se utilizează termenii de „extracţie" şi „percolare", care nu au aceleaşi semnificaţii cu cele din domeniul analizei chimice (stabilite de Uniunea Internaţională de Chimie Pură şi Aplicată). În mod similar, termenul de „levigare", utilizat uneori, nu are aceeaşi semnificaţie cu cea din domeniul geochimiei. Aceste lucruri pot induce confuzii şi denaturarea semnificaţiei „normale" a termenilor menţionaţi. Ţinând cont de natura şi scopul operaţiilor care se realizează în prima etapă a determinării CSC a solurilor, precum şi de principiile teoretice care stau la baza acestora, din punctul nostru de vedere, mai adecvaţi ar fi termenii de „dizolvare extractivă" sau „extracţie reactivă de schimb ionic".

2. Tratamentele preliminare aplicate solurilor în prima etapă de determinare a mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale acestora pot induce în probele de sol o serie de efecte care influenţează semnificativ relevanţa analitică a rezultatelor. Dintre acestea menţionăm:

(i) Denaturarea compoziţiei chimice şi structurii unor componenţi din probele de sol (humus, complecşi organo-minerali, fosfaţi, sulfaţi, sulfuri, oxizi şi oxihidroxizi de fier, mangan, aluminiu, siliciu etc.). De exemplu, pentru cazul unui tehnosol poluat, la determinarea CSC prin *metoda Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu*, tratamentele aplicate (descompunerea carbonaţilor alcalini şi alcalino-pământoşi cu acid acetic 1 N; percolarea repetată cu acetat de amoniu 1 N la pH = 7,00 pentru saturarea cu ioni de amoniu până la deplasarea completă a cationilor schimbabili; eliminarea excesului de ioni de amoniu prin spălare cu alcool etilic 95 %; deplasarea ionului amoniu cu soluţie de KCl 1 N) [*R. Lăcătuşu et al., 2017*], modifică semnificativ compoziţia şi structura mineralelor argiloase, a oxizilor şi oxihidroxizilor de fier [*figurile 2, 3*], precum şi a materiei organice [*figurile 4, 5*] din compoziţia solului analizat.

Din punct de vedere analitic, modificările de compoziţie şi structură observate, acompaniate de levigarea (eliminarea) unor specii ionice (Al^{3+}, Fe^{3+}, ioni ai metalelor tranziţionale etc.) sau moleculare (în special compuşi organici), reţinerea (pe suprafaţa particulelor solide de sol) a ionilor acetat şi / sau amoniu sub forme greu levigabile, denaturarea quasi-ireversibilă a centrilor de schimb ionic de pe fazele solide etc., sunt traductibile în practică prin diminuarea relevanţei analitice a rezultatelor (scăderea reproductibilităţii şi restrângerea domeniului de lucru a metodei, creşterea erorilor de analiză etc.). Aceste fenomene se manifestă cu intensitate mai mare (având efecte notabile asupra rezultatelor analitice) în cazul solurilor care conţin carbonaţi alcalino-pământoşi şi / sau săruri solubile chiar de la concentraţii relativ mici ale acestora (de la cca 100 mg / 100 g sol), efectul global fiind dependent şi de natura sărurilor solubile prezente în proba de sol [*G.W. Thomas, 1982;*

Scanned with OKEN Scanner

J.D. Rhoades, 1982; M.L. Thompson et al., 1989;.L., P. Bullock şi P.J. Gregory, 1991; D. Bulgariu et al., 2006.b; 2014.c; C. Rusu et al., 2016.a,b].

Astfel de aspecte au fost observate în cazul determinării mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic pentru mai multe categorii de soluri: tehnosoluri, antrosoluri hortice din spaţii protejate, histosoluri, salsodisoluri, rendzine, humosiosoluri, subtipuri şi varietăţi de cernoziomuri, faeoziomuri, districambosoluri, andosoluri, stagnosoluri, limnosoluri etc. Pentru astfel de cazuri, în diferite studii sunt propuse „ajustări" şi „modificări" ale metodelor „standard" de analiză. Rezultatele obţinute prin aceste procedee sunt de multe ori afectate de erori relativ mari, iar prelucrarea şi compararea datelor este dificilă, ceea ce poate conduce la corelaţii aparente fără importanţă practică [*G.W. Thomas, 1982; J.D. Rhoades, 1982; M.F. Sumner şi W.P. Miller, 1996; H. Katou, 2002; K. Oorts et al., 2004; M. Gacitúa et al., 2008; D. Bulgariu et al., 2006.b; 2012.a,b; 2014.c; 2016.b,c; F. Filipov et al., 2008, 2013; F. Filipov şi D. Bulgariu, 2009*].

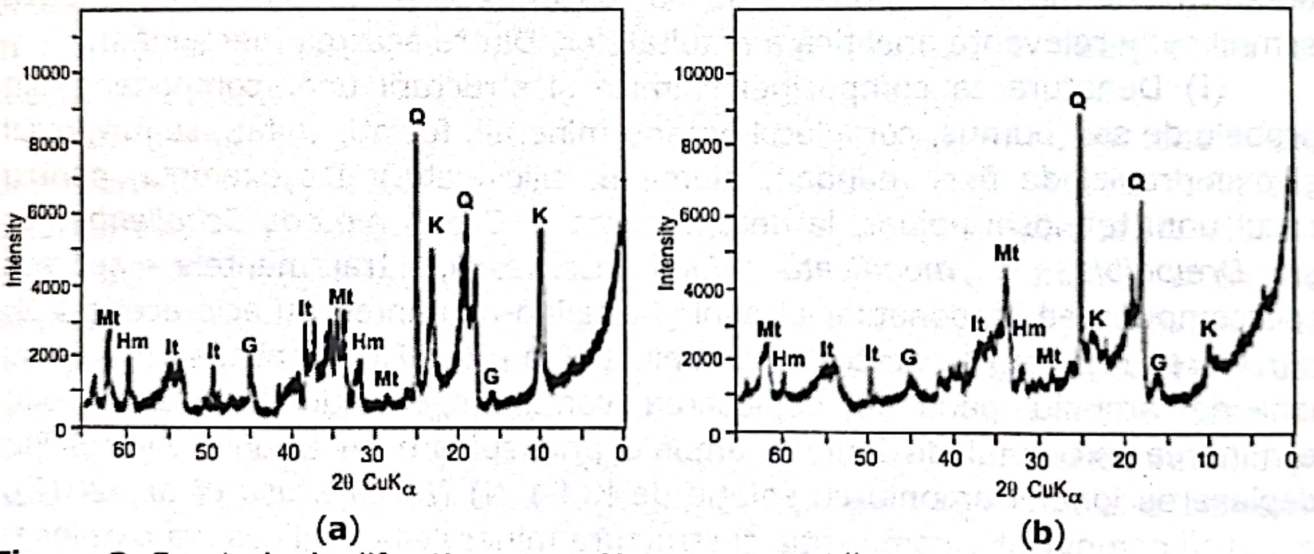


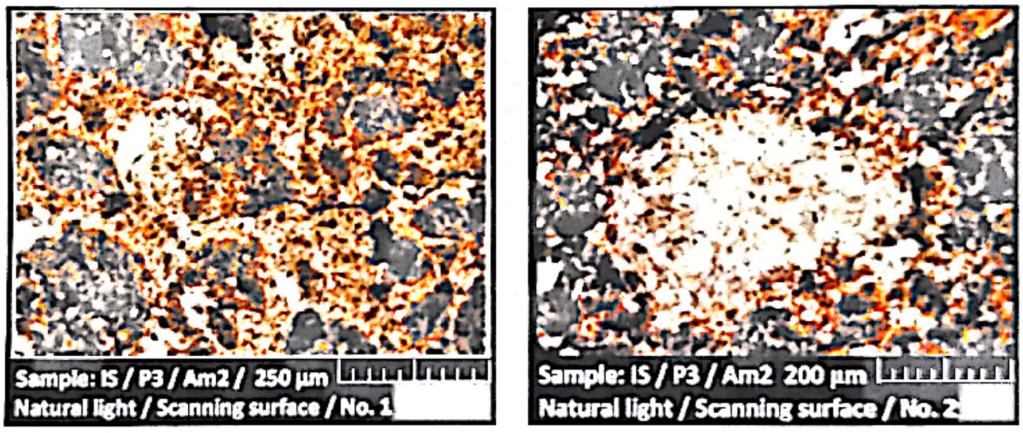
Figura 2. Spectrele de difracţie cu raze X pentru o probă de tehnosol poluat (tehnosol toxic, Triajul C.F.R. Socola Iaşi, profilul TS.3, 22-36 cm; *D. Bulgariu et al., 2016.a*) înainte (**a**) şi după (**b**) determinarea CSC prin metoda *Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu*. Notaţii: Q – cuarţ; K – caolinit; Mt – montmorillonit; It – illite; G – gibbsit; Hm – hematit. Modificările de compoziţie şi structură sunt vizibile în special în cazul oxizilor şi oxihidroxizilor de fier şi al mineralelor argiloase, fiind marcate în spectrele de DRX prin atenuarea intensităţii şi / sau deplasarea poziţiilor în spectre ale liniilor de diagnostic specifice [v. şi *figura 3*; alte detalii în text].

(**ii**) Blocarea sau distrugerea centrilor de schimb ionic, adsorbţie sau complexare de pe suprafeţele fazelor solide (atât organice, cât şi anorganice) din soluri. Spectrele Raman [*figura 4*] şi cele de absorbţie moleculară în infraroşu [*figura 5*] pentru materia organică din tehnosolul luat în discuţie anterior, înainte şi după aplicarea tratamentelor pentru determinarea CSC, indică modificări profunde în ceea ce priveşte grupele funcţionale superficiale ale humusului. Cele mai afectate sunt grupările carboxilice (-COOH) şi hidroxil (-OH) aromatice şi alifatice şi, într-o măsură ceva mai mică, grupările aminice

Scanned with OKEN Scanner

(-NH_2), tiolice (-SH) şi carbonilice. O estimare relativă, pe baza datelor existente în literatură, arată că tratamentele menţionate distrug sau / şi blochează quasi-ireversibil între 5–8 % dintre grupările funcţionale ale humusului [*F.J. Stevenson, 1982; G.R. Aiken et al., 1985; R.S. Swift, 1996; M.E. Sumner şi W.P. Miller, 1996; H. Katou, 2002; K. Oorts et al., 2004*].

De menţionat în acest context este şi faptul că, alături de humus, tratamentele aplicate probelor de sol au efect denaturant foarte puternic şi asupra grupărilor funcţionale (în special hidroxil şi eterice) din acizii fitici (compuşi organici prezenţi în cantităţi semnificative în antrosoluri hortice, andosoluri, unele varietăţi de tehnosoluri şi histosoluri etc.) şi complecşii organo-minerali [*J. Murphy et al., 1982; S. Bruckert, 1982; M.L. Thompson et al., 1989; S. Kuo, 1996; J.T. Sims şi P.A. Vadas, 2005; D. Bulgariu et al., 2007; 2009; 2016.b,c*]. În cazul compuşilor organici de origine antropică, prezenţi frecvent în concentraţii relativ ridicate în tehnosoluri, tratamentele aplicate la determinarea CSC au un efect denaturant mult mai redus.



(**a**) (**b**)

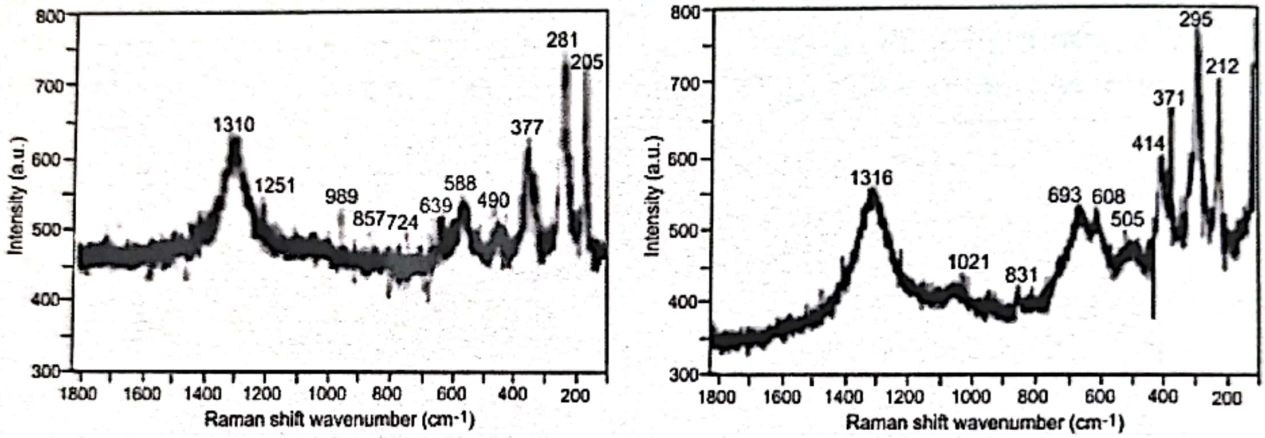
Figura 3. Micromorfologia unei probe de tehnosol poluat (tehnosol toxic, Triajul C.F.R. Socola Iaşi, profilul TS.3, 22-36 cm; *D. Bulgariu et al., 2016.a*) înainte (**a**) şi după (**b**) determinarea CSC prin metoda *Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu*. Modificările de compoziţie şi structură sunt evidenţiate prin apariţia urmelor de coroziune şi dizolvare [v. şi *figura 2*; alte detalii în text].

Tratamentele aplicate probelor de sol la determinarea CSC pot bloca şi / sau distruge centrii de schimb ionic, adsorbţie sau complexare şi în cazul altor componenţi solizi ai solurilor: minerale argiloase, oxizi şi oxihidroxizi de fier, mangan, siliciu, aluminiu etc. În aceste cazuri, centrii de schimb ionic, adsorbţie sau complexare sunt reprezentaţi predominant de grupări hidroxil supeficiale (ΞSi-OH; =Al-OH; =Fe-OH; ΞMn-OH) mult mai sensibile la tratamente chimice decât grupele funcţionale ale materiei organice [*J.A. Kittrick, 1977; D.J. Greenland şi M.H.B. Hayes, 1981; G. Sposito, 1981; 1984; 1994; J.A. Davis şi K.F. Hayes, 1986; N.S. Bolan et al., 1999; D. Bulgariu, 2000; E. Tertre et al., 2006*].

În practica din domeniul Ştiinţei solului aspectele referitoare la distrugerea sau / şi blocarea centrilor de schimb ionic, adsorbţie sau

Scanned with OKEN Scanner

complexare de pe suprafaţa componentelor solide prin tratamentele aplicate probelor de sol nu sunt luate în considerare, nici la stabilirea metodologiilor de lucru pentru determinarea mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic şi nici la interpretarea rezultatelor analitice. Din punctul nostru de vedere aspectele menţionate un rol important, atât din punct de vedere practic, cât şi din punct de vedere teoretic. De exemplu, distrugerea sau blocarea centrilor de schimb ionic determină reţinerea cationului saturant, respectiv levigarea acestuia din proba de sol, în proporţii neechivalente cu suma cationilor bazici de schimb (deoarece procesul global nu mai este unul „pur" de schimb ionic şi nu mai poate fi abordat în mod riguros pe baza legii echivalenţilor – v. *secţiunea III.3*), ceea ce conduce la rezultate grevate de erori relativ mari (de obicei în minus).



(a) (b)

Figura 4. Spectrele Raman pentru materia organică dintr-o probă de tehnosol poluat (tehnosol toxic, Triaj CFR Socola Iaşi, profilul TS.3, 22-36 cm; *D. Bulgariu et al., 2016.a*) înainte (**a**) şi după (**b**) determinarea CSC prin metoda *Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu*. Modificările de compoziţie şi structură sunt evidenţiate prin atenuarea intensităţii şi / sau deplasarea poziţiilor în spectre ale benzilor de diagnostic specifice [v. şi *figura 5*; alte detalii în text].

Influenţele procedeului de lucru asupra rezultatelor analitice la determinarea unor mărimi ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic pentru cazul particular al unui tehnosol poluat sunt prezentate în *tabelul 2*. Date similare au mai fost obţinute şi pentru alte categorii de soluri: antrosoluri hortice, andosoluri, tehnosoluri urbice şi spolice, histosoluri etc. [*D. Bulgariu et al., 2006.b; 2007; 2012.a,b; 2014.c,d; 2016.b,c*].

Aceste date indică faptul că tratamentele aplicate probelor de sol influenţează rezultatele analitice într-o măsură mai mare decât măsurătorile cantitative propriu-zise. Într-o estimare relativă, bazată atât pe datele proprii, cât şi pe cele existente în literatură, raportat la erorile totale de analiză, ponderea erorile datorate tratamentelor probelor de sol, în funcţie de tipul de sol şi tratamentele aplicate, variază între 61–86 %. Din tabelul 2 se poate observa că incertitudinea totală (intervalul de încredere) la determinarea individuală a cationilor bazici de schimb este mai mică, comparativ cu

Scanned with OKEN Scanner

incertitudinea determinării mărimilor cumulative (SB, T). Această observaţie este în bună măsură justificată dacă se au în vedere aspectele prezentate anterior, respectiv dacă se ţine cont de faptul că, la determinarea mărimilor cumulative, probelor de sol li se aplică succesiv mai multe tratamente, iar prin fiecare tratament aplicat probei se introduc noi erori în rezultate.

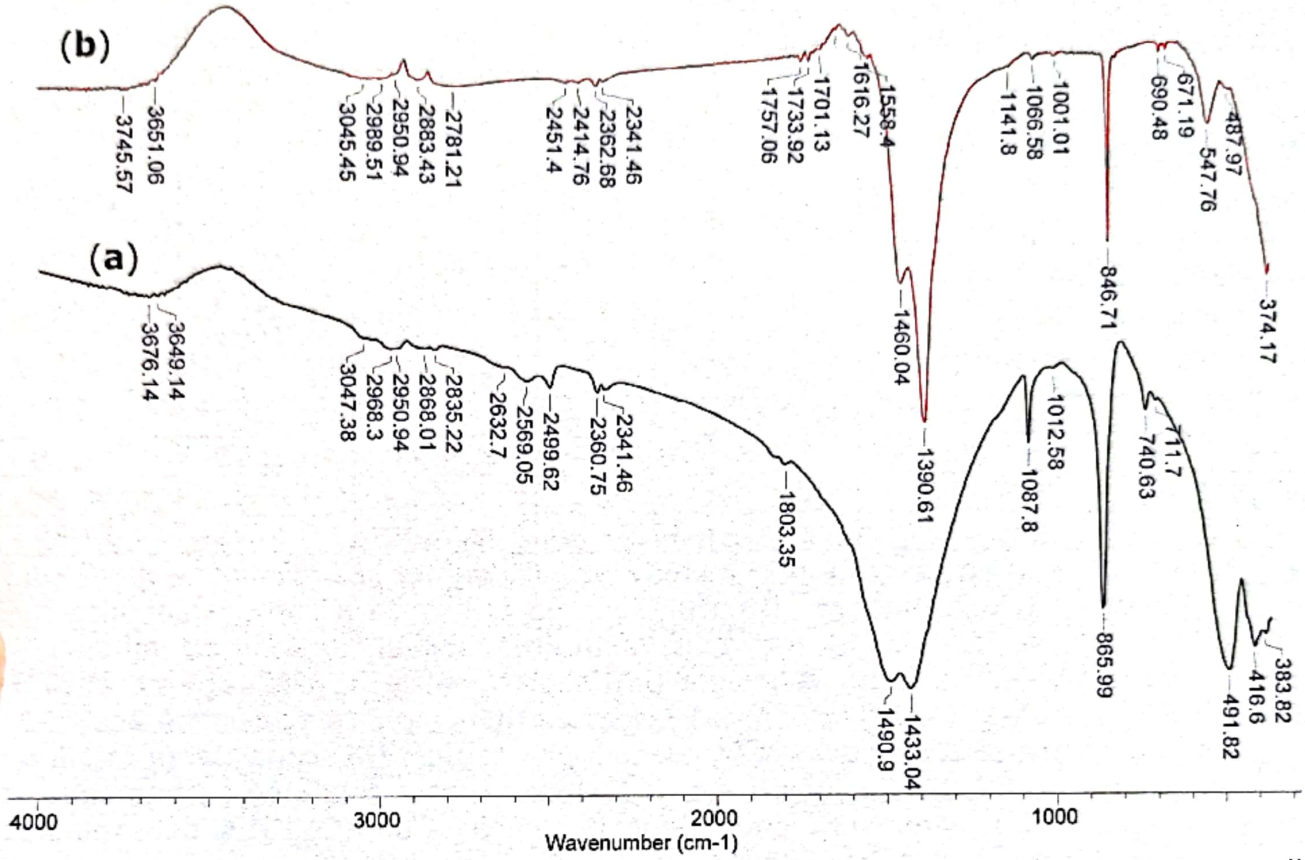


Figura 5. Spectrele de absorbţie moleculară în infraroşu pentru materia organică dintr-o probă de tehnosol poluat (tehnosol toxic, Triaj CFR Socola Iaşi, profilul TS.3, 22-36 cm; *D. Bulgariu et al., 2016.a*) înainte (**a**) şi după (**b**) determinarea CSC prin metoda *Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu*. Modificările de compoziţie şi structură sunt evidenţiate prin atenuarea intensităţii şi / sau deplasarea poziţiilor în spectre ale benzilor de diagnostic specifice [v. şi *figura 4*; detalii în text].

3. În cazul anumitor categorii de soluri (antrosoluri hortice din spaţii protejate, tehnosoluri, histosoluri etc.), la capacitatea totală de schimb cationic, alături de Na^+, K^+, Ca^{2+} şi Mg^{2+}, contribuie, de multe ori în proporţii apreciabile, şi alţi ioni: NH_4^+, metale tranziţionale sau Pb, Sn, Bi, Sb, Tl în cazul unor soluri poluate (prezente în soluri sub forme ionice simple, oxocationice sau combinaţii complexe cu sarcină electrică pozitivă, cu liganzi anorganici sau organici) etc. Conţinuturile acestor specii ionice, cât şi corelaţiile dintre ele, pot oferi informaţii importante cu privire la procesele pedogenetice sau utile din punct de vedere pedologic sau agrochimic [*G. Sposito, 1994; 2008; C. Reimann şi P. de Caritat, 1998; R. Amundson, 2003; A. Kabata-Pendias şi A.B. Mukherjee, 2007; D. Bulgariu et al., 2012.a,b; 2014; 2016.b,c*]. În *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice*, ca şi în

Scanned with OKEN Scanner

alte manuale şi monografii din România, aceste aspecte nu sunt luate în consideraţie nici măcar din punct de vedere teoretic. Într-o versiune actualizată a *Metodologiei de realizare a studiilor pedologice* ar fi necesară şi abordarea acestor aspecte, atât din punct de vedere practic, cât şi la interpretarea rezultatelor analitice.

Tabelul 2. Influenţa procedeului de lucru asupra rezultatelor analitice la determinarea unor mărimi ce caracterizează proprietăţile de schimb cationic pentru cazul unui tehnosol poluat (tehnosol toxic, Triaj CFR Socola Iaşi, profilul TS.3, 22-36 cm; *D. Bulgariu et al., 2016.a*).

Specificaţii	Valoarea mEg/100 g sol	% din T	$\overline{d}$	σ	$S_{\overline{x}}$	IC %
Na^+	11,02	23,22	0,9960	1,0313	0,4612	± 2,69
K^+	7,45	15,70	0,9160	1,0441	0,4660	± 4,02
Ca^{2+}	22,18	46,75	3,7560	3,9348	1,7597	± 5,09
Mg^{2+}	5,72	12,05	1,4080	1,4908	0,6667	± 7,48
$SB^{(1)}$	46,37	97,72	16,8320	17,2131	7,6980	± 10,66
$SH^{(2)}$	1,08	2,28	0,3720	0,4494	0,2010	± 11,95
$T_{calc.}$	47,45	-	8,5160	17,8953	8,0030	± 10,83
$T_{exp.}$	40,17	-	17,9680	18,9609	8,4796	± 13,55

• Determinările au fost realizate prin metoda *Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu*: (**i**) determinare SB cu distrugerea prealabilă a carbonaţilor alcalino-pământoşi: tratare cu acid acetic 1 N, saturarea solului cu ioni de amoniu şi determinarea Na, K, Ca şi Mg în levigat prin spectrometrie de absorbţie atomică în flacără; SB = [Na]+[K]+[Ca]+[Mg]; (**ii**) SH - determinat prin percolare cu acetat de sodiu 1 N şi titrare cu NaOH 0,05 N (procedeul pH-metric); (**iii**) capacitatea totală de schimb cationic calculată: $T_{calc.}$ = SB + SH; (**iv**) capacitatea totală de schimb cationic experimentală ($T_{exp.}$): eliminarea ionului amoniu cu soluţie de KCl 1 N şi determinarea prin spectrofotometrie de absorbţie moleculară a ionului de amoniu în levigat. Procedeul de lucru după *R. Lăcătuşu et al.* (2017).

• Pentru proba de sol analizată: conţinutul total de săruri solubile = 394,71 mg / 100 g sol; conţinutul de carbonaţi alcalino-pământoşi: 4,18 %; pH (în suspensie apoasă 1 : 5) = 8,11. Notaţii: $\overline{d}$ - abaterea medie; σ - abaterea standard; $S_{\overline{x}}$ - abaterea medie pătratică a mediilor de selecţie; IC – intervalul de încredere (incertitudinea). Calculele statistice au fost realizate pentru o probabilitate ≥ 95 % şi un număr de 5 determinări pe aceeaşi probă, după procedeul descris de *A.W. Warrick et al.* (1986).

4. Pentru determinarea mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor, literatura de specialitate din România (dar nu numai) recomandă utilizarea unor probe de sol cu granulaţia < 0,2 mm. Însă, la aceste dimensiuni ale particulelor solide, se manifestă pregnant două fenomene importante: (i) procesele de adsorbţie şi complexare la interfaţa solid / soluţie devin dominante faţă de cele de schimb ionic – în ansamblu, procesele de înlocuire / dezlocuire ale cationilor de pe centrii activi ai fazelor solide se desfăşoară după alte legităţi decât a cele ale proceselor de schimb ionic; (ii) creşterea reactivităţii supeficiale a particulelor solide, ceea ce face posibilă atât levigarea unor componenţi din fazele solide la tratarea cu soluţiile

Scanned with OKEN Scanner

uzuale de reactivi, cât şi iniţierea unor procese rapide la interfaţa solid / soluţie (oxido-reducere, hidroliză, complexare etc.) care modifică substanţial dinamica proceselor de schimb ionic [*J.A. Kittrick, 1977; A.C. Lasaga, 1984; J.B. Dixon et al., 1985; J.A. Davis şi K.F. Hayes, 1986; A. Liu şi R.D. Gonzales, 1999; H.L. Bohn et al., 2001; G. Sposito, 2008*]. Aceste procese sunt favorizate (şi de multe ori accelerate) de timpul relativ mare de contact dintre fazele solide (probele de sol) şi soluţiile de reactivi. Aspectele menţionate se reflectă în calitatea rezultatelor obţinute la determinarea mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor, precum şi în modul de interpretare a acestor rezultate.

În metodologiile actuale de analiză a solurilor nu sunt prezentate soluţii de ordin practic pentru eliminarea (cel puţin parţială) efectelor generate asupra rezultatelor analitice de procesele menţionate. Din punctul nostru de vedere, într-o versiune nouă a *Metodologiei de elaborare a studiilor pedologice* aspectele menţionate anterior ar trebui incluse.

5. În majoritatea monografiilor din domeniul pedologiei metodele de determinare a mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor sunt descrise ca variante ale extracţiei sau percolării. În realitate, în astfel de cazuri, este vorba de variante de extracţie secvenţială solid / lichid în sisteme heterogene multifazice-multicomponente, cu contact interfazic multiplu, realizate în regim discontinuu şi condiţii normale [*J. Pawliszyn, 1997; J.A Dean, 1998; N.J.K. Simpson, 2000; T.S. Ho et al., 2002*]. Din punct de vedere practic, se pune întrebarea: care sunt factorii de control în cazul aplicării acestor procedee de „extracţie" ? În *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice*, ca şi în alte monografii sau manuale din România, astfel de „amănunte" nu sunt precizate. Indicaţii precum „se adaugă până când..." sau „se adaugă până la...", se lasă „de pe o zi pe alta..." etc., sunt echivalente cu cele ale unui „muzicant" (care cântă „după ureche") şi nu ale unui „muzician". Analiza chimică nu trebuie să se facă însă „după ureche" !

Din punct de vedere practic, la realizarea separărilor prin extracţie sau schimb ionic, un rol esenţial îl au următoarele aspecte: (i) raportul de amestecare dintre faze; (ii) timpul de contact dintre faze; (iii) modul de contactare a fazelor; (iv) condiţiile de lucru (temperatură, presiune, concentraţiile şi ordinea de adăugare a reactivilor, granulaţia fazei solide etc.) [*J. Pawliszyn, 1997; J.A Dean, 1998; N.J.K. Simpson, 2000*]. Pentru probe solide cu granulaţia cuprinsă între 0,1-0,5 mm, un timp de contact între faze de maxim 4 ore în cazul extracţiei într-o singură etapă, sau maxim 30 minute pentru fiecare contactare în cazul extracţiilor în mai multe etape, asigură atât obţinerea unor randamente bune de extracţie, cât şi diminuarea semnificativă a efectelor negative subliniate anterior. Din punct de vedere practic, este mai eficientă realizarea extracţiilor în mai multe etape (minim cinci) utilizând volume mai mici de soluţii, decât extracţia într-o singură etapă utilizând un volum mai mare de soluţie [*tabelele 3, 4*; *figura 6*].

Scanned with OKEN Scanner

Studiile noastre referitoare la determinarea CSC, realizate pe mai multe tipuri de soluri (cernoziomuri, luvosoluri, tehnosoluri, antrosoluri, histosoluri, andosoluri, cambosoluri, faeoziomuri etc.) prin ajustarea metodei *Schollenberger şi Dreibelbis - modificată după Cernescu* (*tabelul 3*) au evidenţiat câteva aspecte utile în practică: (i) după 5 extracţii succesive (50 mL soluţie şi 30 minute timp de contact pentru fiecare etapă), pentru majoritatea tipurilor de soluri, levigarea (extracţia) cationilor bazici de schimb este completă (saturarea solului cu ioni de amoniu este totală); (ii) cinetica proceselor globale de levigare (extracţie) a cationilor bazici de schimb este foarte complexă (variaţiile concentraţiilor cationilor levigaţi în funcţie de timp nu este liniară – *figura 6.a*), ceea ce arată că procesele de schimb ionic sunt invariant interferate de procese de adsorbţie-desorbţie, complexare (posibil şi altele) – cele mai puternice interferenţe au fost observate în cazul cationilor Ca^{2+} şi Mg^{2+}; (iii) timpul de realizare a determinărilor este mai mic, iar procedeul de lucru mai simplu; (iv) procedeul poate fi aplicat, cu rezultate similare, în două variante: (a) extracţie discontinuă în 5 etape; (b) eluţie (saturare) pe coloană în regim continuu – în acest caz este recomandată utilizarea unui volum total de 250 mL de soluţie de acetat de amoniu, asigurându-se un debit de trecere a soluţiei prin coloană de 1,2–1,8 mL / minut [*tabelul 3*].

Tabelul 3. Coeficienţii de extracţie şi gradul de extracţie a cationilor bazici de schimb dintr-un tehnosol poluat în funcţie de volumul de extractant (soluţie de acetat de amoniu), timpul de contact dintre faze şi numărul de etape de extracţie.

V_{Ac}; mL	t; min.	Na^+		K^+		Ca^{2+}		Mg^{2+}	
		D_n	E_n; %	D_n	E_n; %	D_n	E_n; %	D_n	E_n; %
50	30	0,6029	60,29	0,6345	63,45	0,4879	48,79	0,5622	56,22
50	30	0,7495	74,95	0,7966	79,66	0,5561	55,61	0,6360	63,60
50	30	0,8511	85,11	0,9149	91,49	0,7455	74,55	0,8188	81,88
50	30	0,9573	95,73	0,9733	97,33	0,9126	91,26	0,9446	94,46
50	30	0,9995	99,95	0,9997	99,97	0,9941	99,41	0,9963	99,63

V_{Ac} – volumul de acetat de amoniu utilizat la fiecare etapă de extracţie; t – timpul de contact dintre proba de sol şi soluţia de acetat de amoniu; D_n – coeficient de extracţie (coeficient global de distribuţie) după „n" etape de extracţie; E_n – gradul de extracţie (factorul de recuperare) după „n" etape de extracţie. Pentru determinări s-a aplicat metoda *Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu* (procedeul de lucru după *R. Lăcătuşu et al., 2017*), cu deosebirea că extracţia cationilor bazici de schimb (saturarea solului cu ioni de amoniu) s-a realizat în cinci etape (extracţie discontinuă în condiţii normale; temperatura: 23,5°C), contactând cca. 30 minute (sub agitare continuă) proba de sol (cca 10 g) cu 50 mL de soluţie de acetat de amoniu. În extracte, concentraţiile cationilor bazici de schimb au fost determinate prin spectrometrie de absorbţie atomică în flacără. Valorile prezentate în tabel au fost corectate în funcţie de conţinutul de carbonaţi alcalino-pământoşi şi conţinutul total de săruri solubile (determinat în extract apos 1 : 5). Detalii–în text; v. tabelul 2; figura 6.

În cazul dezlocuirii (extracţiei; levigării) ionilor de amoniu din soluri, datele noastre experimentale au arătat că este mai eficientă realizarea

Scanned with OKEN Scanner

extracţiei în 8 etape (6 x 50 mL; 2 x 100 mL; timp de contact 30 minute; agitare continuă) – tabelul 4; figura 6.b, comparativ cu procedeul „tradiţional". În aceste condiţii, pentru majoritatea tipurilor de soluri, extracţia ionilor de amoniu este totală. Datele din tabelul 4 şi figura 6.b indică faptul că extracţia ionilor de amoniu decurge mai greu în cazul solurilor cu conţinuturi mai mari de materie organică prezentă sub formă de complecşi organo-minerali.

Tabelul 4. Gradul de extracţie (după 8 etape) a ionilor de amoniu din câteva tipuri de soluri prin tratarea solurilor, saturate cu ioni de amoniu, cu soluţie de KCl 1 N.

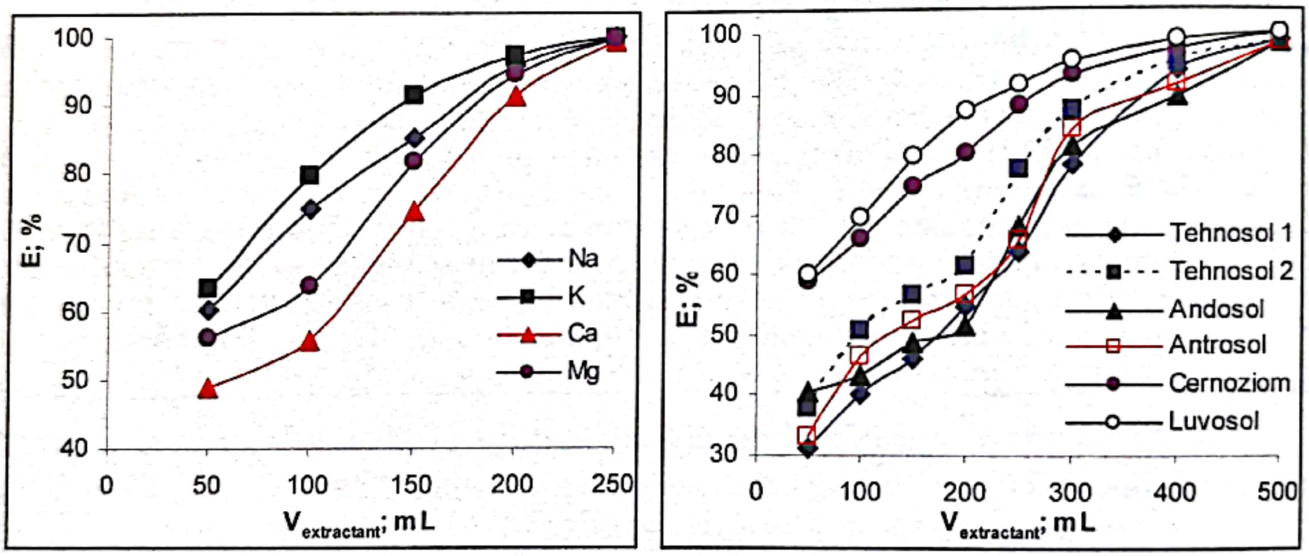
Tip de sol	pH[(1)]	CTC[(2)]; %	CTSS[(3)]; mg / 100 g	Humus %	E_8; %
Tehnosol urbic poluat	8,11	4,18	394,71	4,90	98,85
Tehnosol urbic-copertic	7,39	1,45	205,88	3,25	98,63
Andosol cambic-histic	4,75	0	68,53	15,06	98,47
Antrosol hortic fragipanic	7,11	2,09	498,30	13,21	98,59
Cernoziom argic-greic	6,02	0	161,68	7,85	99,81
Luvosol albic-stagnic	5,37	0	85,29	2,31	99,87

[(1)]pH determinat în suspensie apoasă (1 : 5). [(2)]Conţinutul de carbonaţi alcalino-pământoşi. [(3)]Conţinutul total de săruri solubile (determinat conductometric în suspensie apoasă 1 : 5). Pentru realizarea determinărilor s-a aplicat metoda *Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu* (procedeul de lucru după *R. Lăcătuşu et al., 2017*), cu deosebirea că extracţia (levigarea) ionului amoniu s-a realizat în 8 etape (extracţie discontinuă în condiţii normale; temperatura de lucru: 24,5°C), punând în contact cca. 30 minute (sub agitare continuă) proba de sol (cca 10 g) cu volume bine determinate din soluţia de KCl. În extracte, ionul amoniu a fost determinat prin spectrometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS. Valorile prezentate în tabel au fost corectate în funcţie de conţinutul de carbonaţi alcalino-pământoşi şi conţinutul total de săruri solubile. Alte detalii – în text; v. şi figura 6.

6. La saturarea probelor de sol cu ioni de amoniu (determinarea CSC prin metoda *Schollenberger şi Dreibelbis – modificată după Cernescu,* procedeul de lucru după *R. Lăcătuşu et al., 2017*) în extracte (metodologiile actuale recomandă un volum de 500 mL) sunt colectaţi cationii bazici de schimb care pot fi determinaţi ulterior prin metode specifice. La extracţia ionilor de amoniu din solul saturat se recomandă colectarea unui volum de 500 mL sau 1000 mL de extract în care se determină cantitativ ionul amoniu. În aceste condiţii există următoarele riscuri: (i) în extracte, concentraţiile cationilor bazici de schimb sau a ionului amoniu să fie sub limita de detecţie a metodelor uzuale - tabelul 1 (în acest caz putându-se trage greşit concluzia că anumiţi cationi nu contribuie la schimbul ionic); (ii) efectul de matrice induce interferenţe puternice la determinarea cationilor bazici şi a ionului amoniu prin metodele uzuale, ceea ce are ca efect obţinerea unor rezultate eronate [*J.A. Dean, 1995; 1998; J. Pawliszyn, 1997; N.J.K. Simpson, 2000; D. Bulgariu et al., 2014.c*]. Astfel de situaţii pot să apară în cazul cationilor a căror capacitate de schimb ionic este mai mică de 10-15 mEg / 100 g sol. În astfel de situaţii, fie se apelează la metode de determinare cu selectivitate mai

Scanned with OKEN Scanner

ridicată şi limite de detecţie mai mici (metode grevate de costuri relativ mari per analiză), fie se apelează la diferite metode de separare (în vederea diminuării efectului de matrice) şi / sau de concentrare, astfel încât concentraţiile cationilor din extracte să poată fi aduse la valori mai mari decât limita de detecţie a metodelor uzuale de determinare (în acest caz cresc costul şi timpul aferent analizelor, respectiv erorile totale de analiză). Procedeul simplificat aplicat de noi înlătură în mare parte efectele diluţiei şi parţial efectele de matrice. În acest context, propunem utilizarea unor metode de determinare care nu sunt nici foarte scumpe şi nici dificil de aplicat. De exemplu, înlocuirea metodelor titrimetrice cu metode spectrofotometrice (absorbţie atomică sau absorbţie moleculară în UV-VIS) sau metode potenţiometrice cu senzori ion-selectivi. Din punctul nostru de vedere, ultimul grup de metode de determinare ar fi cele mai utile, deoarece au o limită de detecţie suficient de mică, precizia ridicată, timpul de analiză şi costurile aferente sunt mai mici decât în cazul metodelor spectrometrice [*D. Bulgariu şi L. Bulgariu, 2014; D. Bulgariu et al., 2014.b*].



(a) (b)

Figura 6. (**a**) Variaţia gradului de extracţie a cationilor bazici de schimb în funcţie de volumul de extractant (soluţie de acetat de amoniu) pentru cazul unui tehnosol poluat – detalii privind procedeul de lucru: *tabelul 3*; în text. (**b**) Variaţia gradului de extracţie a ionilor de amoniu în funcţie de volumul de extractant (soluţie 1 N de KCl) pentru câteva tipuri de soluri: tehnosol poluat (1); tehnosol urbic-copertic (2); andosol cambic-histic; antrosol hortic-fragipanic; cernoziom argic-greic; luvosol albic-stagnic – detalii privind procedeul de lucru: tabelul 4; în text.

III.3. Consideraţii privind interpretarea rezultatelor

1. În Ştiinţa solului, dar şi în domeniile conexe acesteia, echilibrele chimico-mineralogice, care stau la baza însuşirilor fizico-chimice ale solurilor, sunt abordate prin prisma unor concepţii, teorii şi modele de estimare de multe ori inadecvate complexităţii sistemelor sol – soluţie apoasă, cu o arie de cuprindere limitată şi care nu pot oferi o bază de estimare suficient de exactă.

Scanned with OKEN Scanner

Comparativ cu nivelul şi tendinţele de evoluţie a concepţiilor şi teoriilor existente la nivel internaţional în domeniul Ştiinţei solului, în România se constată existenţa unui decalaj quasi-generalizat între gradul de noutate a fundamentelor teoretice şi nivelul de aplicare a acestora. Practic, Ştiinţa solului din România preia cu întârziere şi aplică la un nivel modest noutăţile ştiinţifice din domeniu, fără a genera însă contribuţii ştiinţifice notabile fluxului principal de informaţii. Această stare de fapt nu este însă una de dată recentă, are o istorie mai veche. De exemplu, echilibrele acido-bazice din soluri sunt interpretate cel mai frecvent pe baza teoriei acido-bazice Brönsted, ignorându-se alte teorii (Lewis sau Pearson, de exemplu) care pot oferi posibilitatea interpretării mai adecvate (calitative, dar mai ales cantitative) a acestor tipuri de procese, în contextul evoluţiei acestora în cuplaje reactive cu alte tipuri de echilibre (aşa cum se întâmplă în mod real în soluri).

Din păcate, există şi studii în care interpretarea fenomenologică sau fundamentarea teoretică a proceselor pedogenetice, în general, este realizată pe baza unor concepţii şi teorii „convenabil alese", astfel încât să se ajungă la anumite „concluzii dorite". În cazul studiilor de acest fel, concluziile par formulate aprioric realizării studiilor, iar rezultatele experimentale sunt „prelucrate şi interpretate", astfel încât să confirme concluziile. Conţinuturile unor astfel de studii reflectă discrepanţe majore între datele experimentale, fundamentele teoretice ale interpretărilor şi concluziile emergente. Fără a face un studiu de caz pe această temă, ne putem întreba care sunt consecinţele unor astfel de abordări asupra evoluţiei Ştiinţei solului din România ? Un posibil răspuns, dacă ne-ar interesa, l-am putea găsi în starea actuală a Ştiinţei solului din România.

2. În literatura din domeniul Ştiinţei solului din România (dar nu numai) apar frecvent o serie de inconsecvenţe privind: (i) terminologia utilizată pentru mărimile care stau la baza estimării însuşirilor fizico-chimice ale solurilor (ne referim în special la definirea şi semnificaţiile atribuite mărimilor fizico-chimice, notaţia şi unităţile de măsură ale acestora); (ii) modul de exprimare şi de raportare a rezultatelor analitice; (iii) modul de relaţionare a mărimilor determinate experimental cu însuşirile fizico-chimice ale solurilor. În ultimii 10-15 ani a apărut o tendinţă de „personalizare" a notaţiilor, definiţiilor, corelaţiilor etc., sub argumentul că în acest mod ar fi evidenţiate mai bine particularităţile chimico-mineralogice ale solurilor sau a dinamicii proceselor pedogenetice. Astfel, se poate constata că una şi aceeaşi noţiune este definită diferit (având atribuite totodată notaţii şi unităţi de măsură diferite) în cadrul grupurilor de domenii ştiinţifice conexe (cazul frecvent pedologie-agrochimie-ecologie-geochimie), chiar dacă acea noţiune este prin excelenţă transdisciplinară, ceea ce îi conferă generalitate şi invarianţă semantică la utilizarea ei în domenii ştiinţifice diferite. Această tendinţă se menţine în ciuda faptului că la nivel internaţional (mai puţin însă la nivel naţional) s-au depus eforturi mari pentru compatibilizarea şi armonizarea

Scanned with OKEN Scanner

terminologiei, notaţiilor, unităţilor de măsură, modului de exprimare a rezultatelor etc. În opinia noastră, tendinţa de „personalizare" a noţiunilor în domeniul Ştiinţei solului (ca şi în alte domenii) are ca efecte denaturarea semnificaţiilor „normale" ale noţiunilor, generarea de ambiguităţi şi confuzii, imposibilitatea comparării şi corelării raţionale a datelor analitice etc.

Pentru raportarea datelor analitice, Uniunea Internaţională pentru Chimie Pură şi Aplicată (IUPAC) recomandă anumite unităţi de măsură şi utilizarea ca referinţă a condiţiilor standard (presiunea de 1 atm., temperatura de 25°C). Această convenţie a fost adoptată practic de toate statele lumii şi este şi ar trebui să fie valabilă în toate domeniile. De multe ori însă, în practica din domeniul Ştiinţei solului, datele analitice sunt prezentate cu semnificaţii, unităţi de măsură şi în raport cu alte „referinţe" decât cele recomandate de IUPAC (aşa zisele referinţe pedologice, agrochimice, geochimice etc.).

3. În diverse studii din domeniul Ştiinţei solului sunt aplicate uneori în mod eronat principiile echilibrului termodinamic în cazul unor procese fizico-chimice care nu se află în starea de echilibru termodinamic propriu-zis sau care au evoluţii ireversibile (departe de echilibru). Condiţia de echilibru şi stabilitate fizico-chimică este redată, în termeni generali, prin relaţiile (care trebuie să fie simultan îndeplinite) [*G.M. Anderson şi D.A. Crerar, 1993; G. Sposito, 1989; 1994*]:

$$A_z = 0 \qquad (1.a)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \xi}\right)_z < 0 \qquad (1.b)$$

în care: „z" – starea în care se află sistemul (procesul) la un anumit moment dat; este redată prin intermediul unuia dintre grupurile de variabile de stare (T, V, ξ) sau (T, p, ξ); A – afinitatea chimică, definită ca derivata parţială a potenţialului termodinamic caracteristic (G – potenţialul termodinamic izoterm-izobar; entalpia liberă Gibbs; F – potenţialul termodinamic izoterm-izocor; energia liberă Helmholtz) în raport cu avansul de transformare (reacţie); pentru sistemele care evoluează în condiţii izoterm-izobare (T, p = const.), potenţialul termodinamic caracteristic este reprezentat prin entalpia liberă Gibbs (G), iar în acest caz afinitatea chimică este definită prin relaţia [*P.W. Atkins, 1996*]:

$$A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} \qquad (2)$$

T – temperatura absolută [K]; p – presiunea; ξ - avansul de transformare (reacţie):

$$\xi = \frac{dn_{j,i}}{\nu_{j,i}} \qquad (3)$$

Scanned with OKEN Scanner

n_i – numărul de moli ai participantului „i" la procesul „j"; $\nu_{j,i}$ – coeficientul stoichiometric al participantului „i" la procesul „j".

Considerând relaţiile (2) şi (3), condiţiile de echilibru şi stabilitate fizico-chimică (1) se pot rescrie sub forma [*G.M. Anderson şi D.A. Crerar, 1993; G. Sposito, 1994; P.W. Atkins, 1996*]:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = 0 \qquad (4.a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2}\right)_{T,p} < 0 \qquad (4.b)$$

Respectiv:

$$\Delta^{tr} G_{T,p}.d\xi \leq 0 \qquad (5)$$

$$\Delta^{tr} G_{T,p}.w \leq 0 \qquad (6)$$

în care: w – viteza de transformare (de evoluţie a unui proces dat), definită ca derivata avansului de transformare în raport cu timpul:

$$w = \frac{d\xi}{dt} \qquad (7)$$

Relaţia (6) evidenţiază două cazuri de interes practic în domeniul Ştiinţei solului [*W.L. Lindsay, 1979; V.L. Tauson şi V.V. Akimov, 1991; 1997; G. Sposito, 1994; D. Bulgariu et al., 2017*]:

(i) Condiţia de echilibru $\Delta^{tr} G_{T,p} = 0$ este satisfăcută când $w = 0$ şi $\Delta^{tr} G_{T,p} = 0$ pentru mai multe valori ale avansului de transformare (ξ) în intervalul stoichiometric admisibil. Starea de echilibru propriu-zis (echilibru absolut) corespunde valorii entalpiei libere Gibbs care atinge minimul absolut. Stările în care entalpia liberă Gibbs atinge valori minime (sunt satisfăcute simultan relaţiile 4), însă acestea sunt mai „mari" decât minimul absolut corespunzător stării de echilibru propriu-zis, reprezintă stări de „echilibru metastabil" (sau de „echilibru forţat).

(ii) Condiţia de echilibru $\Delta^{tr} G_{T,p} = 0$ este satisfăcută când $\Delta^{tr} G_{T,p} = 0$ pentru orice valoare a avansului de transformare (ξ) în intervalul stoichiometric admisibil – în acest caz este vorba de „echilibrul indiferent".

Legile echilibrului chimic se aplică doar pentru cazul stărilor de echilibru propriu-zis şi numai pentru aceste stări se pot defini şi au semnificaţii reale constantele de echilibru şi mărimile derivate din acestea (constante de aciditate sau bazicitate, de hidroliză, de disociere, solubilitatea şi produsul de solubilitate, capacitatea de schimb ionic etc.). După cum am subliniat şi în paragraful anterior, la determinarea mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor este esenţial ca prin procedeele de lucru aplicate să se asigure starea de echilibru propriu-zis în sistemele sol – soluţie apoasă.

Scanned with OKEN Scanner

Numai în aceste condiţii mărimile fizico-chimice determinate experimental aproximează cel mai bine semnificaţiile atribuite acestora în domeniul Ştiinţei solului. De menţionat şi faptul că numai în aceste condiţii pot fi aplicate în mod riguros şi legile stoichiometriei (pe baza cărora se calculează valorile numerice ale mărimilor fizico-chimice determinate experimental).

4. În mod obişnuit, evoluţia echilibrelor chimico-mineralogice din soluri este abordată pe baza constantelor condiţionale de echilibru (exprimate prin intermediul concentraţiilor analitice şi / sau presiunilor parţiale). Din punctul nostru de vedere, o astfel de abordare nu poate oferi decât o imagine aproximativă asupra echilibrelor chimico-mineralogice din soluri. Ţinând cont că solurile sunt sisteme multifazice-multicomponente în care echilibrele chimico-mineralogice nu evoluează independent (izolat), ci în cuplaje reactive şi regim concurent, mult mai adecvată este abordarea acestora pe baza constantelor absolute (termodinamice) de echilibru (exprimate prin intermediul activităţilor termodinamice sau / şi fugacităţilor) [*W.L. Lindsay, 1979; D.J. Greenland şi M.H.B. Hayes, 1981; G. Sposito, 1989; 1994; D.L. Sparks, 1995; K.H. Tan, 1998*]. Principalul impediment, invocat frecvent, în realizarea unor astfel de abordări, îl constituie dificultăţile de estimare a activităţilor termodinamice. Nu de puţine ori, în literatura de specialitate din domeniul Ştiinţei solului se fac confuzii între concentraţiile analitice şi activităţile termodinamice, respectiv între constantele condiţionale de echilibru şi constantele termodinamice de echilibru.

Pentru un proces de echilibru descris prin ecuaţia stoichiometrică:

$$\nu_1 R_1 + \nu_2 R_2 + ... + \nu_i R_i \leftrightarrow \nu_1' P_1 + \nu_2' P_2 + ... + \nu_j' P_j \qquad (8)$$

constanta condiţională de echilibru (exprimată prin intermediul concentraţiilor molare ale participanţilor la proces) este dată de relaţia [*G.M. Anderson şi D.A. Crerar, 1993; P.W. Atkins, 1996*]:

$$K_C = \frac{[P_1]^{\nu_1'} \cdot [P_2]^{\nu_2'} \cdot ... [P_j]^{\nu_j'}}{[R_1]^{\nu_1} \cdot [R_2]^{\nu_2} \cdot ... [R_i]^{\nu_i}} = \frac{\prod_{j=1}^{k} [P_j]^{\nu_j'}}{\prod_{i=1}^{n} [R_i]^{\nu_i}} \qquad (9)$$

iar constanta absolută de echilibru (exprimată prin intermediul activităţilor termodinamice ale participanţilor la proces) este dată de relaţia [*G.M. Anderson şi D.A. Crerar, 1993; P.W. Atkins, 1996*]:

$$K_a = \frac{a_{P_1}^{\nu_1'} \cdot a_{P_2}^{\nu_2'} \cdot ... \cdot a_{P_j}^{\nu_j'}}{a_{R_1}^{\nu_1} \cdot a_{R_2}^{\nu_2} \cdot ... \cdot a_{R_i}^{\nu_i}} = \frac{\prod_{j=1}^{k} a_{P_j}^{\nu_j'}}{\prod_{i=1}^{k} a_{R_i}^{\nu_i}} \qquad (10)$$

în care: R_i – reactanţi; n – numărul reactanţilor (i = 1;2;...;n); P_j – produşi de reacţie; k – numărul produşilor de reacţie (j = 1;2;...;k); ν - număr de moli;

Scanned with OKEN Scanner

[i]; a_i – concentraţia analitică [moli/L], respectiv activitatea termodinamică, a participantului „i" la reacţie (proces; transformare):

$$a_i = \gamma_i \cdot [i] \tag{11}$$

γ_i – coeficient (factor) de activitate termodinamică.

Considerând relaţiile (2), (3) şi (4) se obţine:

$$K_a = \frac{\prod_{j=1}^{k} \gamma_{P_j}^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^{n} \gamma_{R_i}^{\nu_i}} \times \frac{\prod_{j=1}^{k} [P_j]^{\nu_j}}{\prod_{i=1}^{n} [R_i]^{\nu_i}} = K_\gamma \cdot K_C \tag{12}$$

Relaţia (12) evidenţiază diferenţa fundamentală dintre constanta absolută de echilibru (K_a) şi constanta condiţională de echilibru (K_c). Cele două constante devin egale doar în condiţiile în care pentru toţi participanţii la proces (reacţie) coeficienţii de activitate termodinamică au valori egale cu 1, caz în care valorile concentraţiilor analitice devin egale cu activităţile termodinamice. În condiţiile fizico-chimice din soluri, această premisă simplificatoare, utilizată frecvent în estimările curente, nu mai este valabilă, iar modelele obişnuite de estimare a concentraţiilor reale ale speciilor ionice din soluţia solului, respectiv ale constantelor de echilibru, conduc la rezultate care nu corespund cu realitatea [*W.L. Lindsay, 1979; D.J. Greenland şi M.H.B. Hayes, 1981; G. Sposito, 1989; 1994; D.L. Sparks, 1995; K.H. Tan, 1998*].

Noţiunea de „activitate termodinamică" reprezintă în fapt o concentraţie analitică (determinată experimental) corectată (prin intermediul coeficientului de activitate termodinamică) în funcţie de condiţiile reale din sol (presiune efectivă, temperatură, constantă dielectrică, natura şi concentraţiile celorlalţi componenţi ai solului etc.). Ca urmare, activitatea termodinamică nu reprezintă altceva decât concentraţia reală a unui anumit component din sol şi redă atât „conţinutul" acelui component în sol, cât şi „modul" (calitativ şi cantitativ) în care acel component participă la procesele din sol [*W.L. Lindsay, 1979; G. Sposito, 1989; 1994*].

Pentru estimarea activităţilor termodinamice ale speciilor chimice (ionice sau moleculare) din soluţia solului, se pot utiliza diferite modele [*tabelul 5; figura 7*]. Cel mai frecvent se utilizează diferite ecuaţii derivate din teoria Debye-Hückel în baza unor premise simplificatoare mai mult sau mai puţin concordante cu condiţiile fizico-chimice din soluri [*D. Langmuir, 2007*]. În figura 7 sunt prezentate domeniile de aplicare a principalelor modele de estimare a coeficienţilor de activitate termodinamică (respectiv a activităţilor termodinamice) pentru ionii divalenţi în funcţie de forţa ionică a soluţiei solurilor (mărime corelată direct cu conţinutul total de săruri solubile din soluri, respectiv compoziţia ionică a soluţiei solului – relaţia 16).

Din figura 7 şi datele din tabelul 6 rezultă că pentru majoritatea solurilor cu un conţinut total de săruri solubile < 500 mg / 100 g sol şi un conţinut de

Scanned with OKEN Scanner

carbonaţi < 10 %, activităţile termodinamice ale speciilor ionice din soluţia solului pot fi calculate relativ uşor şi cu o precizie acceptabilă cu legea Debye-Hückel extinsă sau aproximaţiile lui Davies pentru soluţii apoase. Ca urmare, exprimarea mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor în termeni de activităţi termodinamice nu este dificil de realizat, iar acest mod de abordare oferă indiscutabil o imagine mai riguroasă şi mai exactă asupra proprietăţilor de schimb ionic ale solurilor.

Tabelul 5. Modele de estimare a coeficienţilor termodinamici de activitate aplicate curent în practică [după *L. Kékedy, 1982* – cu modificări].

$\log \gamma_i$	Specificaţii	Nr.
$-0{,}512.z_i^2.\sqrt{J}$	Legea limită Debye-Hückel	13
$-0{,}512.z_i^2.\frac{\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}}$	Legea extinsă Debye-Hückel	14
$-z_i^2\left[\frac{A\sqrt{J}}{1+1{,}5\sqrt{J}}-0{,}2\cdot J\right]$	Aproximaţiile lui Davies pentru soluţii apoase	15-a
$-z_i^2\left[\frac{A\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}}-0{,}2\cdot J\right]$		15-b

A – constantă. J – forţa ionică a soluţiei, definită prin relaţia:

$$J=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{2}Z_i^2.C_i \qquad (16)$$

în care: Z_i – sarcina electrică a speciei ionice „i" din soluţia solului; C_i – concentraţia analitică [ioni.g/L] a speciei ionice „i" din soluţia solului.

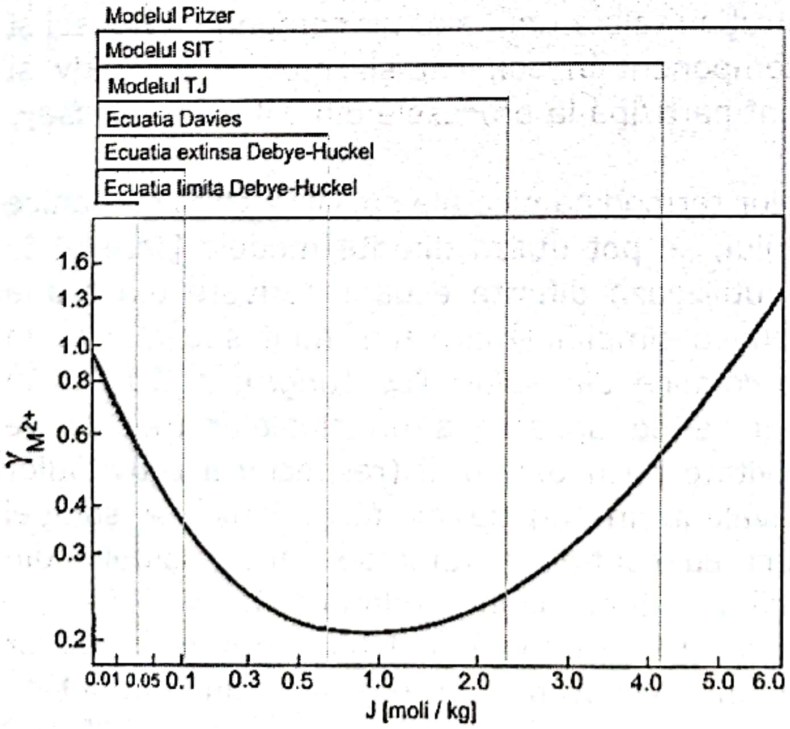


Figura 7. Reprezentarea simplificată a domeniilor de aplicabilitate a diferitelor modele de estimarea a coeficienţilor de activitate termodinamică pentru ionii divalenţi [adaptare după *D. Langmuir, 2007*].

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 6. Valorile activităţii termodinamice a ionului Ca^{2+} în câteva tipuri de soluri calculate pe baza a trei modele.

Nr. probă	CTSS mg/100	$[Ca^{2+}]$(1)		J moli/kg	Modelul Debye-Hückel extins(2)		Ecuaţia Davies(2)		Modelul SIT(2)	
		mg/100	moli/kg		$a_{Ca^{2+}}$		$a_{Ca^{2+}}$		$a_{Ca^{2+}}$	
					moli/kg	mg/100	moli/kg	mg/100	moli/kg	mg/100
1-a	675,49	24,11	$6,01.10^{-3}$	2,2516	$1,11.10^{-3}$	4,45	$2,49.10^{-3}$	9,98	$1,67.10^{-3}$	6,71
1-b	417,61	12,19	$3,04.10^{-3}$	1,3920	$0,49.10^{-3}$	1,96	$1,18.10^{-3}$	4,75	$0,76.10^{-3}$	3,05
1-c	305,82	23,27	$5,81.10^{-3}$	1,2691	$0,86.10^{-3}$	3,43	$1,95.10^{-3}$	7,82	$1,40.10^{-3}$	5,61
2-a	485,36	21,61	$5,39.10^{-3}$	1,7226	$0,97.10^{-3}$	3,91	$2,17.10^{-3}$	8,69	$1,38.10^{-3}$	5,55
2-b	358,97	17,71	$4,42.10^{-3}$	1,0341	$0,50.10^{-3}$	2,00	$1,41.10^{-3}$	5,63	$1,05.10^{-3}$	4,22
2-c	1320,51	36,89	$9,20.10^{-3}$	4,4016	$1,01.10^{-3}$	4,05	$8,52.10^{-3}$	34,16	$1,06.10^{-3}$	4,24
3-a	66,09	8,35	$2,08.10^{-3}$	0,4391	$0,56.10^{-3}$	2,23	$0,63.10^{-3}$	2,51	$0,67.10^{-3}$	2,68
3-b	516,67	15,08	$3,76.10^{-3}$	2,2566	$0,72.10^{-3}$	2,87	$1,54.10^{-3}$	6,16	$1,02.10^{-3}$	4,09
3-c	1794,87	27,51	$6,86.10^{-3}$	5,9828	$0,69.10^{-3}$	2,76	$9,02.10^{-3}$	36,14	$2,62.10^{-3}$	10,52
4-a	611,39	44,78	$11,17.10^{-3}$	2,9054	$1,51.10^{-3}$	6,06	$12,35.10^{-3}$	49,49	$3,24.10^{-3}$	12,99
4-b	394,71	19,25	$4,80.10^{-3}$	1,1477	$0,86.10^{-3}$	3,46	$2,28.10^{-3}$	9,13	$1,48.10^{-3}$	5,93
4-c	303,28	15,63	$3,90.10^{-3}$	0,9326	$0,45.10^{-3}$	1,81	$1,10.10^{-3}$	4,43	$0,86.10^{-3}$	3,43
5-a	38,36	2,91	$0,73.10^{-3}$	0,1279	$0,27.10^{-3}$	1,07	$0,27.10^{-3}$	1,08	$0,28.10^{-3}$	1,13
5-b	23,90	2,16	$0,54.10^{-3}$	0,0967	$0,38.10^{-3}$	1,54	$0,38.10^{-3}$	1,53	$0,39.10^{-3}$	1,59
5-c	30,07	1,74	$0,43.10^{-3}$	0,1102	$0,16.10^{-3}$	0,63	$0,15.10^{-3}$	0,61	$0,18.10^{-3}$	0,73
6-a	101,21	18,23	$4,59.10^{-3}$	0,3851	$1,10.10^{-3}$	4,39	$1,32.10^{-3}$	5,27	$1,39.10^{-3}$	5,58
6-b	63,14	10,69	$2,67.10^{-3}$	0,4935	$0,69.10^{-3}$	2,78	$0,79.10^{-3}$	3,18	$0,85.10^{-3}$	3,41
6-c	135,25	33,17	$8,28.10^{-3}$	1,0307	$0,98.10^{-3}$	3,.93	$2,65.10^{-3}$	10,63	$1,99.10^{-3}$	7,99

CTSS – conţinutul total de săruri solubile (determinat prin metoda conductometrică în suspensie apoasă). (1)Concentraţia analitică. J – forţa ionică a soluţiei solului (calculată cu relaţia 16 pe baza compoziţiei ionice a soluţiei solului şi CTSS). (2)Calculele au fost realizate după procedeul descris de *K.S. Pitzer* (1991), *G.M. Anderson şi D.A. Crerar* (1993), *D. Langmuir* (1997). Probele de sol: (**1**)-antrosol hortic (**a**: Apk_1 / 0-14 cm; **b**: $Aho_2k(x)$ / 25-48 cm; **c**: C_k / 62-75 cm) – *D. Bulgariu et al.* (2016.a); (**2**)-tehnosol urbic (**a**: Am / 0-37 cm; **b**: Cgox / 37-43 cm; **c**: Am_1v / 66-81 cm) – *D. Bulgariu et al.* (2017). (**3**)-tehnosol spolic (**a**: Ao / 0-8 cm; **b**: $MAsl_3$ / 61-73 cm; **c**: $MAsl_5$ / 92-116 cm) – *D. Bulgariu et al.* (2014.d). (**4**)-tehnosol toxic (**a**: 0-22 cm; **b**: 22-36 cm; **c**: 48-83 cm) – *D. Bulgariu et al.* (2016.a). (**5**)-andosol cambic (a: Aou / 0-5 cm; **b**: BvAu / 5-12 cm; **c**: Bv1 / 12-32 cm) – *C. Rusu şi D. Bulgariu* (2016.c). (**6**)-cernoziom cambic (**a**: Ap1 / 0-15 cm; **b**: Am1 / 38-48 cm; **c**: Bv1k / 75-98 cm).

5. Procesele fizico-chimice care stau la baza metodelor de determinare a mărimilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor nu sunt reprezentate doar de procese de schimb ionic. Procesele globale prin intermediul cărora se manifestă proprietăţile de schimb ionic ale solurilor sunt mult mai complexe decât se consideră în interpretările curente [*W.L. Lindsay, 1979; G, Sposito, 1981; 1984; 1994; D.L. Sparks, 1989*].

Procesele globale care redau proprietăţile de schimb ionic ale solurilor includ atât procese de schimb ionic (*reacţiile 17*), cât şi procese de adsorbţie (*reacţiile 18*) şi complexare la interfaţa solid (particule de sol) / soluţie apoasă (*reacţiile 19*), acompaniate deseori şi de alte procese chimice (hidroliză, oxido-reducere, precipitare, dizolvare etc.) în care sunt implicate componentele chimico-mineralogice ale solurilor (*reacţiile 20; 21*). Toate aceste procese elementare nu se desfăşoară independent, ci în cuplaje reactive cu evoluţie concurentă, iar cationi bazici de schimb (ca şi alte specii ionice prezente în soluţia solului) pot participa la aceste procese sub mai multe forme (ionice simple, oxoanionice, oxocationice, combinaţii complexe cu diferiţi liganzi organici şi anorganici etc.):

(**i**) procese de schimb ionic:

$$[Sol]^{-}M^{m+}_{1(s)} + M^{n+}_{2(aq)} \leftrightarrow [Sol]^{-}M^{n}_{2(s)} + M^{m+}_{1(aq)} \quad (17.a)$$

$$[Sol]^{-}M^{m+}_{1(s)} + [ML_y]^{+(n-y)}_{(aq)} \leftrightarrow [Sol]^{-}[ML_y]^{+(n-y)}_{(s)} + M^{m+}_{1(aq)} \quad (17.b)$$

$$[Sol]^{+}A^{-}_{(s)} + [ML_x]^{-(x-n)}_{(aq)} \leftrightarrow [Sol]^{+}[ML_x]^{-(x-n)}_{(s)} + A^{-}_{(aq)} \quad (17.c)$$

(**ii**) procese de adsorbţie la interfaţa solid (particule de sol) / soluţie:

$$[Sol] \approx M^{m+}_{1(ads)} + M^{n+}_{2(aq)} \leftrightarrow [Sol] \approx M^{n+}_{2(ads)} + M^{m+}_{2(aq)} \quad (18.a)$$

$$[Sol] \approx M^{m+}_{1(ads)} + [ML_y]^{+(n-y)}_{(aq)} \leftrightarrow [Sol] \approx [ML_y]^{+(n-y)}_{(ads)} + M^{m+}_{1(aq)} \quad (18.b)$$

$$[Sol] \approx A^{-}_{(ads)} + [ML_x]^{-(x-n)}_{(aq)} \leftrightarrow [Sol] \approx [ML_x]^{-(x-n)}_{(ads)} + A^{-}_{(aq)} \quad (18.c)$$

(**iii**) procese de complexare la interfaţa solid (particule de sol) / soluţie:

$$[Sol] \equiv M^{m+}_{1(chem)} + M^{n+}_{2(aq)} \leftrightarrow [Sol] \equiv M^{n+}_{1(chem)} + M^{m+}_{2(aq)} \quad (19.a)$$

$$[Sol] \equiv M^{m+}_{1(ads)} + [ML_y]^{+(n-y)}_{(aq)} \leftrightarrow [Sol] \equiv [ML_y]^{+(n-y)}_{(ads)} + M^{m+}_{1(aq)} \quad (19.b)$$

$$[Sol] \equiv A^{-}_{(chem)} + [ML_x]^{-(x-n)}_{(aq)} \leftrightarrow [Sol] \equiv [ML_x]^{-(x-n)}_{(chem)} + A^{-}_{(aq)} \quad (19.c)$$

(**iv**) tranziţia speciilor ionice fixate prin schimb ionic şi adsorbţie la suprafaţa particulelor solide de sol în complecşi coordinaţi la interfaţă:

$$[Sol]^{-}M^{n}_{2(s)} \leftrightarrow [Sol] \equiv M^{n+}_{2(chem)} \quad (20.a)$$

$$[Sol] \approx M^{n+}_{2(ads)} \leftrightarrow [Sol] \equiv M^{n+}_{2(chem)} \quad (20.b)$$

$$[Sol]^{+}[ML_x]^{-(x-n)}_{(s)} \leftrightarrow [Sol] \equiv [ML_x]^{-(x-n)}_{(chem)} \quad (20.c)$$

(**v**) procese de complexare în fază lichidă a cationilor bazici de schimb:

$$M^{n+}_{1(aq)} + xL^{-}_{(aq)} \leftrightarrow [ML_x]^{-(x-n)}_{(aq)} \quad (21.a)$$

Scanned with OKEN Scanner

$$M^{n+}_{1(aq)} + yL^{-}_{(aq)} \leftrightarrow [ML_y]^{+(n-y)}_{(aq)} \qquad (21.b)$$

Notaţii: $M_{(s)}$; $M_{(aq)}$; $M_{(ads)}$; $M_{(chem)}$ – cationi simpli reţinuţi pe faze solide / în soluţie apoasă / adsorbit / fixat la suprafaţa unui solid prin chemosorbţie; $A_{(s)}$; $A_{(aq)}$; $A_{(ads)}$; $A_{(chem)}$ – anioni simpli reţinuţi pe faze solide / în soluţie apoasă / adsorbit / fixat la suprafaţa unui solid prin chemosorbţie; L – liganzi monodentaţi; [Sol] – particulă de sol; „≈" – interacţiuni fizice (adsorbţie); „≡" – interacţiuni chimice (chemosorbţie; complexare la interfaţa solid – lichid).

În funcţie de condiţiile fizico-chimice şi compoziţia chimico-mineralogică, în cadrul proceselor globale care descriu proprietăţile de schimb ionic ale solurilor, un anumit tip de proces elementar are ponderea dominantă (în majoritatea cazurilor de interes pedologic acestea sunt procesele de schimb ionic), însă contribuţiile celorlalte nu sunt neglijabile. Aceste aspecte necesită o abordate riguroasă deoarece prelucrarea datelor analitice şi estimarea indicatorilor prin intermediul cărora sunt descrise proprietăţile de schimb ionic ale solurilor se bazează pe legile stoichiometriei, ori procesele menţionate anterior nu pot fi descrise decât aproximativ prin ecuaţii stoichiometrice.

IV. CONCLUZII

• *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice* [*N. Florea et al., 1987*] include un repertoriu relativ restrâns de metode de analiză a solurilor, care nu au mai fost actualizate de mai bine de 30 de ani. Multe dintre aceste metode nu mai corespund cerinţelor actuale din domeniul Ştiinţei solului. De asemenea, valorile limită ale unor indicatori pedologici precizaţi în *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice*, fie nu mai sunt de actualitate, fie nu pot realiza diferenţieri la nivelul de acurateţe impus de normativele internaţionale şi europene. Din punctul nostru de vedere, o ediţie actualizată a *Metodologiei de elaborare a studiilor pedologice* este mai mult decât necesară.

• Abordarea analizei solurilor prin intermediul strategiilor integrate de analiză permite obţinerea unui volum suficient de date pentru a se putea realiza caracterizarea riguroasă a solurilor. În cadrul unor strategii de analiză / cercetare, limitările intrinseci ale metodelor şi tehnicilor de analiză sunt în mare parte compensate de condiţiile de optim impuse de metodologia de analiză, precum şi de dublarea acestora cu metode de modelare teoretică şi experimentală, de simulare sau geostatistice.

• O serie de aspecte referitoare la metodele de determinare a însuşirilor ce caracterizează proprietăţile de schimb ionic ale solurilor descrise în *Metodologia de elaborare a studiilor pedologice* [*N. Florea et al., 1987*], precum şi în alte manuale şi monografii din România, ar trebui abordate şi revizuite într-o manieră mai riguroasă: **(i)** reevaluarea metodologiilor de determinare, actualizarea, optimizarea şi compatibilizarea metodelor de analiză; **(ii)** actualizarea şi redimensionarea modului de relaţionare a

Scanned with OKEN Scanner

rezultatelor analitice cu teoriile şi concepţiile actuale, atât din domeniul Ştiinţei solului, cât şi din alte domenii (chimie fizică, geochimie, geologie etc.).

• Problemele discutate în acest capitol se pot constitui ca propuneri pentru completarea şi / sau modificarea unor metode de analiză existente în actuala *Metodologie de elaborare a studiilor pedologice* [*N. Florea et al., 1987*], sau ca observaţii utile în elaborarea unei metodologii actualizate de analiză a solurilor din România.

BIBLIOGRAFIE

[1] **AIKEN G.R., MCKNIGHT D.M., WERSHAW R.L., MCCARTHY P.** (eds.) (1985). *Humic substance in soil, sediments and water: geochemistry, isolation, and characterization*. Wiley, New York.

[2] **AMUNDSON R.** (2003). *Soil Formation.* In: Tratise in Geochemistry, vol. 5 „Surface and Groundwater, Weathering, and Soils" (edited by J. Drever), p. 1–35, Elsevier, Amsterdam.

[3] **ANDERSON G.M., CRERAR D.A.** (1993). *Thermodynamics in Geochemistry. The Equilibrium Model*. Oxford University Press, New York, Oxford.

[4] **ATKINS P.W.** (1996). *Tratat de chimie fizică*. Ed. Tehnică, Bucureşti.

[5] **BOHN H.L., MCNEAL B.L., O'CONNOR G.A.** (2001). *Soil Chemsitry* (3rd ed.). John Wiley & Sons, Inc., New York.

[6] **BOLAN N.S., NAIDU R., SYER J.K., TILLMAN R.W.** (1999). *Surface charge and solute interactions in soils*. Advances in Agronomy, 67, p. 87-140.

[7] **BORLAN Z., HERA Cr.** (1973). *Metode de apreciere a stării de fertilitate a solului în vederea folosirii raţionale a îngrăşămintelor*. Ed Ceres, Bucureşti.

[8] **BORLAN Z., RĂUŢĂ C.** (1981). *Metodologia de analiză agrochimică a solurilor în vederea stabilirii necesarului de amendamente şi de îngrăşăminte* (vol. I-II). Academia de Ştiinţe Agricole şi Silvice a României, ICPA Bucureşti.

[9] **BRUCKERT S.** (1982). *Analysis of the organo-mineral complexes of soils*. In: Bonneau M. and Souchier B. (eds.) „Constituents and Properties of Soils". Academic Press, London. p. 214–237.

[10] **BULGARIU D.** (2000). *The Mineral / Water Interface Complexation Processes Roll on the Chemical Elements Mobility in Soils (I)*. Lucrările celei de a XVI-a Conferinţe Naţionale pentru Ştiinţa Solului (Suceava, 23-28 august, 2000), Vol. I, nr. 30A, p. 207-218.

[11] **BULGARIU D., RUSU C.** (coord.) (2006.a). *Metode instrumentale de analiză în geoştiinţe* – vol. I. Casa Editorială „Demiurg", Iaşi.

[12] **BULGARIU D., RUSU C., BULGARIU L.** (2006.b). *The impact of heavy metals pollution on the buffering and ionic exchange capacity of soils*. Lucrări Ştiinţifice – seria Agronomie, USAMV Iaşi, 49, p. 47–62.

[13] **BULGARIU D., RUSU C., BULGARIU L., STÂNGĂ I.C.** (2007). *Mineralogy and geochemistry of andosols from Gurghiu Mountains (Part I)*. Lucrări Ştiinţifice - seria Agronomie, USAMV Iaşi, 50, p. 113-128.

[14] **BULGARIU D., BULGARIU L., RUSU C., FILIPOV F.** (2009). *Distribution, mobility and bioavailability of phosphorus into soils from glass houses*. Lucrări Ştiinţifice - seria Horticultură, USAMV Iaşi, 52, p. 869-874.

[15] **BULGARIU D., FILIPOV F., RUSU C., BULGARIU L.** (2012.a). *Pedogeochemistry of hortic anthrosol from Copou greenhouse – Iasi (I)*. Lucrări Ştiinţifice – seria Agronomie, USAMV Iaşi, 55(2), p. 143-148.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VIII

CONSIDERAŢII PRIVIND ANALIZA CARBONAŢILOR DIN SOLURI

Dumitru BULGARIU[1,2], Andreea Aurelia SCARLAT[2], Laura BULGARIU[3], Dan AŞTEFANEI[2], Ştefan Codruţ CIOBANU[2]

[1]Academia Română, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, nr. 8, 700505, Iaşi, România, e-mail: *dbulgariu@yahoo.com*
[2]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, nr. 20A, 700505, Iaşi, România
[3]Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi" din Iaşi, Facultatea de Inginerie Chimică şi Protecţie a Mediului „Cristofor Simionescu", Str. Prof. dr. docent Dimitrie Mangeron, nr. 73, 700050, Iaşi, România

I. Carbonaţii din soluri
- **I.1.** Delimitări conceptuale
- **I.2.** Aspecte pedogeochimice
- **I.3.** Ocurenţa carbonaţilor în soluri

II. Problematica analizei carbonaţilor din soluri
- **II.1.** Analiza carbonaţilor prin metode gravimetrice
- **II.2.** Analiza carbonaţilor prin metode volumetrice
- **II.3.** Analiza carbonaţilor prin metoda gaz-volumetrică
- **II.4.** Analiza carbonaţilor prin metode instrumentale

III. Materiale şi metode
- **III.1.** Probele de sol
- **III.2.** Determinarea carbonaţilor prin metoda gaz-volumetrică
- **III.3.** Determinarea carbonaţilor prin metoda volumetrică
- **III.4.** Determinarea carbonaţilor prin spectrometrie de absorbţie în infraroşu – procedeul tradiţional
- **III.5.** Determinarea carbonaţilor prin spectrometrie de absorbţie în infraroşu – procedeul adaosului de matrice în blanc
- **III.6.** Prelucrarea şi interpretarea rezultatelor

IV. Rezultate şi discuţii

V. Concluzii

Bibliografie

CONSIDERATIONS ON THE ANALYSIS OF THE CARBONATES FROM SOILS

The diversification of the issues and of the objectives in the field of the Soil Science required major mutations in the analytical methodologies. In the current context, the term "carbonate analysis in soils" no longer defines only the determination of the alkaline-carbonated carbonate content and the active calcium carbonate content, but a set of principles, concepts and methodologies related to the quantitative determination of all carbonates

(including forms of occurrence in soils), determination of the chemical composition of each carbonate compound (with particular regard to the content of minor and trace elements), estimation of specific modes of association of carbonates with other chemical-mineralogical components of soils, particular equilibrium relations of carbonates in relation to the physico-chemical conditions and the chemical-mineralogical composition of different soil categories etc. Such analytical data provide more accurate and detailed information, extremely useful for interpreting pedogenic processes, soil diagnosis and differentiation, establishing agrochemical quality or soil degradation, estimating evolution trends of pedogenic processes and physico-chemical soil conditions under the influence of major climate change and human factors.

Due to the intrinsic limitations of the usual methods for the determination of carbonates (gravimetric, titrimetric and gas-volumetric), most of the modifications were procedural only to minimize the effects of different sources of errors on analytical results, to extend the scope of applicability of the analtic procedures, optimization of working methodologies etc. In the last 10-15 years, optics in analytical methodologies have been prioritized towards the development of some instrumental analytical methods with performance and an applicative potential superior to yhr analytical procedures in use. In this context, the present study has the following main objectives: (i) to synthetise the data of the pedogeochemistry and the methods of soil carbonate analysis (ii)to re-examinate(from the analytical and yhe pedo-chemical points of view) f the current (gravimetric, volummetric and gas-volumetric) methods of carbonate analysis; (iii)to develop a new process for the determination of the carbonates in the soils (generally from complex matrix samples) by infrared absorption spectrometry (referred to be the "blank matrix addition" method). Superior parameters of analytical relevance to the obtained results recommends the new process for the analysis of complex matrix carbonates, as a better alternative for the usual analytical methods.

Key words: *carbonates from soils; carbonate analysis; infrared spectrometry*

I. CARBONAŢII DIN SOLURI

I.1. Delimitări conceptuale

Carbonaţii sunt constituenţi importanţi ai solurilor, prezenţi în proporţii relativ ridicate în profilele solurilor formate pe materiale parentale ce conţin carbonaţi (calcare, dolomite, marne, loessuri şi materiale loessoide, pietrişuri calcaroase, argile şi şisturi marnoase etc.). Dominanţi cantitativ în cele mai multe soluri sunt carbonaţii de calciu şi magneziu, astfel că mineralele carbonatice constituie principala „sursă" pentru calciu şi magneziu, două dintre elementele chimice cu funcţii de determinant ecologic prin multiplele influenţe pe care le exercită asupra proceselor pedogenetice şi însuşirilor pedologice şi agrochimice ale solurilor [*R. Lăcătuşu, 2000*].

Scanned with OKEN Scanner

Din punct de vedere chimic carbonaţii reprezintă săruri (neutre sau acide) ale acidului carbonic. În funcţie de compoziţia şi structura lor chimică carbonaţii pot fi clasificaţi astfel [*tabelul 1*]: (**i**) carbonaţi neutri (normali) – conţin în structura lor anionul carbonat; (**ii**) carbonaţi acizi (hidrocarbonaţi; bicarbonaţi) – conţin în structura lor anionul carbonat acid; (**iii**) carbonaţi bazici – derivă în special de la elementele divalente tranziţionale (Ni, Cu, Zn, Cd etc.) şi într-o măsură mai redusă de la elementele din grupele principale ale sistemului periodic al elementelor (Be, Mg, Pb) şi sunt descrişi prin formula generală: $xM^{II}CO_3.yM^{II}(OH)_2.nH_2O$ (x = 1÷4; y = 1÷5; n = 0÷4; M^{II} – ion metalic divalent); (**iv**) carbonaţi dubli – conţin în structura lor doi ioni metalici diferiţi; (**v**) carbonato-complecşi – sunt compuşi coordinativi în care anionii carbonat şi bicarbonat au rolul de liganzi; (**vi**) carbonato-complecşi micşti – sunt compuşi coordinativi în care, alături de anionii carbonat şi bicarbonat, intră, în calitate de liganzi, şi alţi anioni sau molecule neutre [*P. Spacu et al., 1978; Gh. Marcu, 1993*].

Carbonaţii metalelor alcaline (cu excepţia carbonatului de litiu) şi cel de beriliu sunt uşor solubili în apă (săruri cu hidroliză alcalină), în timp ce carbonaţii metalelor alcalino-pământoase şi cei ai metalelor tranziţionale sunt greu solubili în apă, însă uşor solubili în apă saturată cu dioxid de carbon [*P. Spacu et al., 1978; Gh. Marcu, 1993*]:

$$M_2CO_3 \xleftrightarrow{(Dizol\ vare)} 2M^{+}_{(aq)} + CO^{2-}_{3(aq)} \qquad (1.a)$$

$$CO^{2-}_{3(aq)} + H_2O \xleftrightarrow{(Hidroliza)} HCO^{-}_{3(aq)} + HO^{-}_{(aq)} \qquad (1.b)$$

$$MCO_3 + H_2O + CO_{2(aq)} \leftrightarrow M(HCO_3)_2 \qquad (2)$$

Majoritatea carbonaţilor neutri pot forma hidraţi cristalini cu 2÷12 molecule de apă ($Na_2CO_3.10\ H_2O$; $K_2CO_3.2H_2O$; $MgCO_3.5H_2O$; $NiCO_3.6H_2O$ etc.), carbonatul de sodiu este higroscopic, iar carbonaţii de potasiu şi rubidiu sunt delicvescenţi. Carbonaţii acizi ai metalelor alcaline au solubilitate redusă în apă, spre deosebire de carbonaţii acizi ai metalelor alcalino-pământoase care sunt solubili [*Gh. Marcu, 1993*]:

$$M(HCO_3)_2 \xleftrightarrow{(Dizol\ vare)} M^{2+}_{(aq)} + 2HCO^{-}_{3(aq)} \qquad (3.a)$$

$$HCO^{-}_{3(aq)} + H_2O \xleftrightarrow{(Hidroliza)} [H_2CO_3]_{(aq)} + HO^{-}_{(aq)} \qquad (3.b)$$

$$[H_2CO_3]_{(aq)} \leftrightarrow CO_{2(g)} + H_2O \qquad (4)$$

Din punct de vedere geochimic, carbonaţii sunt grupaţi în trei asociaţii geochimice [*W.A. Deer et al., 1992; V. Şabliovschi, 1996; W.M. White, 2005*]:

1. Asociaţia geochimică Al-Mg-(Na) – include: (**i**) grupa hidrotalcitului; (**ii**) grupa magnezitului; (**iii**) grupa eitelitului.

2. Asociaţia geochimică Na(K)-Ca(TR)–Ba – include: (**i**) grupa nahcolit – thermonatrit; (**ii**) grupa shortit; (**iii**) grupa calcit-aragonit; (**iv**) grupa dolomit – baritocalcit; (**v**) grupa bastnäsit.

Scanned with OKEN Scanner

3. Asociaţia geochimică Zn–Cu-Pb(U) – include: (**i**) grupa smithsonit; (**ii**) grupa malachit; (**iii**) grupa ceruzit; (**iv**) grupa ruthefordit; (**v**) grupa bismutit.

Reacţiile (1-4) condiţionează în mare măsură dinamica globală a carbonaţilor în diferite medii naturale. Din punct de vedere teoretic, este posibilă apariţia în soluri a majorităţii carbonaţilor prezentaţi în tabelul 1. În realitate însă, numărul carbonaţilor identificaţi în soluri este mult mai restrâns [*tabelul 3*], ocurenţa acestora fiind condiţionată de stabilitatea termodinamică în condiţiile fizico-chimice specifice fiecărui tip de sol [*tabelul 4; figurile 1-2*]. De exemplu, valorile entalpiilor libere Gibbs de formare şi ale constantelor de formare în condiţii standard ale carbonaţilor de calciu şi magneziu justifică frecvenţa ridicată de apariţie a acestora în majoritatea tipurilor de soluri.

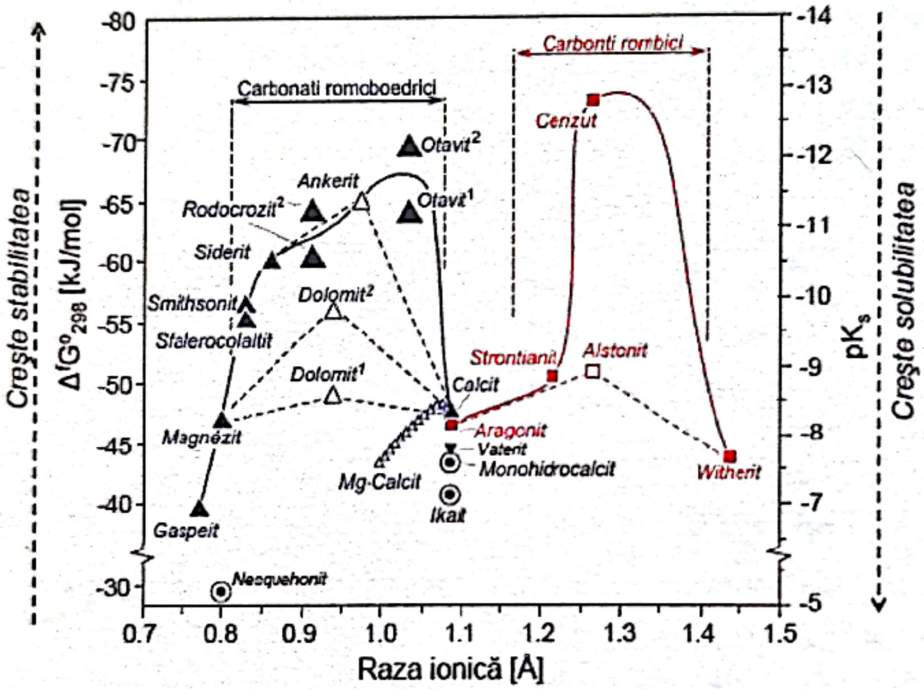


Figura 1. Stabilitatea şi solubilitatea carbonaţilor divalenţi [după *W.M. White, 2005, cu modificări*]. $\Delta^f G^o_{298}$ – entalpia liberă Gibbs standard de formare; pK_s = - log K_s; K_s – produsul de solubilitate în condiţii standard (298 K; 1 atm.). Rezultatele din figură au fost calculate pe baza datelor preluate din *R.A. Robie et al.* (1978), *R.M. Garrels şi C.L. Christ* (1982), *J.W. Morse şi F.T. Mackenzie (1990)*; *G.M. Anderson şi D.A. Crerar* (1993), *Al. Navrotsky* (1994).

Din punct de vedere mineralogic carbonaţii sunt grupaţi în cinci clase [*Gh. Mastacan şi I. Mastacan, 1976*; *V. Ianovici et al., 1979*]:

1. Cabonaţi acizi – de tipul $AH(CO_3)$ (A - cation metalic): nahcholit, kalicinit, teschemacherit, trona.

2. Carbonaţi anhidri normali: (**i**) tipul $A(CO_3)$ – include *grupa calcitului* (calcit, magnezit, siderit, rodocrozit, cobaltocalcit, smithsonit, otavit, vaterit) şi *grupa aragonitului* (aragonit, witherit, stronţianit, ceruzit); (**ii**) tipul $AB(CO_3)_2$ (A, B – cationi metalici) – *grupa dolomitului* (dolomit, ankerit, kutnahorit, alstonit, baritocalcit); (**iii**) carbonaţi dubli (fairchildit, shortit).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 1. Clasificarea chimico-structurală a carbonaţilor [date după *P. Spacu et al., 1978; Gh. Marcu, 1993 – cu modificări*].

Tipul chimico-structural	Detalii
Carbonaţi neutri (normali)	
$M^{I}_{2}CO_3$	M^{I} = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Hg; AnO_2^{2} (actinil: UO_2CO_3; PuO_2CO_3; AmO_2CO_3 etc.)
$M^{II}CO_3$	M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Pb, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd
$M^{III}_{2}(CO_3)_3$	M^{III} = Sc, Y, La, Ce, Dy, Pr etc.
Carbonaţi acizi (hidrocarbonaţi)	
$M^{I}HCO_3$	M^{I} = Na, K, Rb, Cs, Tl
$M^{II}(HCO_3)_2$	M^{II} = Ca, Sr, Ba, Fe etc.
Carbonaţi bazici	
$2MCO_3.M(OH)_2$	M = Cu, Pb
$3MCO_3.M(OH)_2$	M = Zn, Cd, Ni
$4MCO_3.M(OH)_2$	M = Mg, Ni
$MCO_3.2M(OH)_2$	M = Be, Zn
Carbonaţi dubli	
$M_2CO_3.M^{I}_{2}CO_3$	M = Ag; M^{I} = Na, K, Rb, Cs, Tl
$MCO_3.M^{I}_{2}CO_3.nH_2O$	M = Ca, Mn, Co, Cu, Ni, Mg etc. M^{I} = Na, K, Rb, Cs, Tl
$M_2(CO_3)_3.Tl_2CO_3$	M = La, Ce, Nd, Pr, Y etc.
Carbonato-complecşi	
$M^{I}_{5}[M^{III}(CO_3)_4]$	M^{III} = Y, Sc, Ln, Eu; M^{I} = metal alcalin; NH_4^+
$M^{I}_{4}[M^{IV}(CO_3)_4]$	M^{IV} = Zr, Hf, Th, U, Pu; M^{I} = metal alcalin; NH_4^+
$M^{I}_{2}[AnO_2(CO_3)_2]$	An = U, Np, Pu, Am; M^{I} = metal alcalin; NH_4^+
$M^{I}_{4}[AnO_2(CO_3)_3]$	An = U, Np, Pu; M^{I} = metal alcalin; NH_4^+
$M^{I}_{2}[M^{II}(CO_3)_2]$	M^{II} = Ni, Cr etc.; M^{I} = metal alcalin; NH_4^+
$M^{I}[M^{III}(CO_3)_2]$	M^{III} = Sc, Y, La, Ln; M^{I} = metal alcalin; NH_4^+
Carbonato-complecşi micşti	
$[Ln(CO_3)_3F_2]^{5-}$	Ln = Pr, Nd, Er
$K_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6].6H_2O$; $(NH_4)_6[Zr_2(OH)_2(CO_3)_6].3H_2O$	
$[Co(NH_3)_4(CO_3)_2]X$; $[Co(NH_3)_4NO_2(HCO_3)]X$ etc. (X = Cl; Br; I)	

3. Carbonaţi normali hidrataţi: (**i**) tipul $A(CO_3).xH_2O$ (termonatrit, nesquehonit, trihidrocalcit, pentahidrocalcit, lansfordit, natron); (**ii**) carbonaţi dubli hidrataţi (buetschlüt, pirssonit, gaylussit, schröckingerit, voglit, bayleyt, swartzit, andersonit, lebigit, lantanit).

Scanned with OKEN Scanner

4. Carbonaţi conţinând hidroxil şi halogen (carbonaţi bazici şi halogeno-carbonaţi; carbonaţi hibrizi – *W.M. White, 2005*): (**i**) tipul $A_m(CO_3)_pZ_q$ (loseyit, zaratit, hidrozincit, auricalcit, rosasit, malachit, fosgenit, bismutit, waltherit, artinit, azurit, hidroceruzit, hidromagnezit, rutherfordit, sharpit); (**ii**) tipul: $A_mB_n(CO_3)_pZ_q$ (dawsonit, northupit, dundasit, alumohidrocalcit, beyerit, parisit, cordilit, sinchisit, bastnäsit, ancilit).

5. Diferiţi carbonaţi (carbonaţi hibrizi – *F. Lippmann, 1973*; *W.M. White, 2005*) (tihit, bradleyit, leadhillit, susanit).

Carbonaţii anhidrii cei mai stabili şi mai numeroşi derivă de la metalele divalente cu raze ionice mari şi medii [*tabelele 1; 3; figura 1*], în structura acestor carbonaţi intrând frecvent anionii hidroxil (HO^-) şi clorură (Cl^-). Cationii monovalenţi nu pot forma decât bicarbonaţi (carbonaţi acizi) stabili, iar carbonaţi ai metalelor trivalente apar în general cu Terrele Rare (TR; *Rare-Earth Elements*), compuşi în care, alături de anionul carbonat, apare şi anionul fluorură (F^-). Al^{3+} este singurul cation trivalent cu rază ionică mică care poate forma carbonaţi dubli sau hidrataţi împreună cu o serie de metale divalente. Metalele în stări de oxidare superioare (mai mari de +III) nu formează carbonaţi stabili. O serie de actinide (U, Pu, Np etc.) pot forma carbonaţi hidrataţi, relativ stabili, sub formă de cationi „actinil" [*V. Ianovici et al., 1979; Gh. Marcu, 1993*].

Tabelul 2. Seriile izomorfe ale carbonaţilor [*W.M. White, 2005*]

Cation	Raza ionică [Å]	Minerale romboedrice	Minerale rombice
Ni^{2+}	0,69	Gaspeit	↕ Seria calcitului
Mg^{2+}	0,72	Magnezit	
Zn^{2+}	0,74	Smithsonit	
Co^{2+}	0,75	Sphaerocobaltit	
Fe^{2+}	0,78	Siderit	
Mn^{2+}	0,83	Rodocrozit	
Cd^{2+}	0,95	Otavit	
Ca^{2+}	1,00	Calcit	Aragonit
Sr^{2+}	1,13	↕ Seria aragonitului	Stronţianit
Eu^{2+}	1,17		Sintetic
Pb^{2+}	1,19		Ceruzit
Ba^{2+}	1,35		Witherit
Ra^{2+}	1,40		Sintetic

Cei mai mulţi carbonaţi cristalizează în reţea trigonală (de tipul calcitului) şi în reţea rombică (de tipul aragonitului). În general, carbonaţii în care raportul $r_O/r_M < 1$ cristalizează în sistem trigonal, iar carbonaţii în care raportul $r_O/r_M > 1$ cristalizează în sistem rombic (r_O – raza anionului O^{2-}; r_M – raza cationului). În carbonatul de calciu valoarea acestui raport este foarte apropiată de 1 (1,06) ceea ce imprimă acestui carbonat proprietatea de dimorfism. Această proprietate face posibilă existenţa în cadrul carbonaţilor anhidri normali a două serii izomorfe, seria calcitului (carbonaţi trigonali) şi

Scanned with OKEN Scanner

seria aragonitului (carbonaţi rombici), legate prin termenul dimorf $CaCO_3$ [*figura 1*; *tabelul 2*]. Un număr mai mic de carbonaţi cristalizează în sistem monoclinic (nahcholit, trona, baritocalcit, lansfordit, natron, gaylussit, loseyit, malachit, azurit, hidromagnezit, leadhillit), triclinic (schröckingerit), hexagonal (vaterit, hidroceruzit, parisit, cordilit, bastnäsit), tetragonal (beyerit) sau cubic (zaratit) [*Gh. Mastacan şi I. Mastacan, 1976*; *V. Ianovici et al., 1979*; *J.B. Dixon et al., 1985*; *Gh. Marcu, 1993*].

I.2. Aspecte pedogeochimice

Carbonaţii au o abundenţă relativ ridicată în crusta terestră (constituind cca 7 % din masa acesteia) şi includ peste 130 de minerale [*F. Lippmann, 1973*; *V. Ianovici et al., 1979*; *J.W. Morse şi F.T. Mackenzie, 1990*]. În soluri au fost descrise peste 80 de minerale din grupa carbonaţilor, majoritatea fiind legate geochimic de Ca, Mg, Na şi Fe [*tabelul 4*]. Reprezentativi pentru soluri sunt carbonaţii romboedrici (seria calcitului) şi subordonat carbonaţii rombici (seria aragonitului). Dintre carbonaţii descrişi în soluri ponderea dominantă o au: calcitul; dolomitul; rodocrozitul şi sideritul (soluri evoluate pe minereuri carbonatice de fier şi mangan – rendzine; pseudorendzine); witherit; malachit şi azurit (soluri evoluate pe dolomite); parisit, bastnäsit. Conţinutul total de carbonaţi din soluri variază în limite foarte largi în funcţie de numeroşi factori, fiind foarte mare în solurile evoluate pe roci carbonatice (calcare, dolomite, marne, loessuri şi materiale loessoide, pietrişuri calcaroase, argile şi şisturi marnoase etc.) şi foarte mic în solurile nisipoase podzolice sau lateritice [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981*; *R.E. Nelson, 1982*; *N. Bucur şi Gh. Lixandru, 1997*; *R. Lăcătuşu, 2000*; *F. Filipov şi Gh. Lupaşcu, 2003*].

Prezenţa carbonaţilor în soluri este legată de trei surse: (**i**) materialul parental al solurilor – carbonaţi alogeni; (**ii**) procesele pedogenetice – carbonaţi autigeni, formaţi în soluri prin procese de alterare a mineralelor din materialul parental al solurilor în cursul proceselor de pedogeneză şi neopedogeneză; (**iii**) procese antropice – carbonaţi alogeni şi / sau autigeni, introduşi în soluri prin activităţi antropice variate (amenajări teritoriale, construcţii, amendamente aplicate pentru întreţinerea culturilor agricole, remedierea solurilor etc.). Ponderea acestora şi formele de ocurenţă depind de tipul de sol, condiţiile de formare, utilizarea acestora etc. [*J.B. Dixon et al., 1985*; *J.W. Morse şi F.T. Mackenzie, 1990*; *N. Bucur şi Gh. Lixandru, 1997*; *K. Zamanian et al., 2016*].

Carbonaţii alogeni – sunt conţinuţi în fragmente (cu dimensiuni foarte variate) de material parental (calcare, dolomite, marne, loessuri şi materiale loessoide, pietrişuri calcaroase, argile şi şisturi marnoase etc.) şi / sau fragmente de valve de moluşte, mai mult sau mai puţin afectate de procesele pedogenetice. Cei mai frecvenţi carbonaţi alogeni din soluri sunt calcitul (de obicei granule rotunjite, lipsite de contur cristalografic) şi dolomitul (frecvent

Scanned with OKEN Scanner

sub formă de granule fără contur cristalografic şi mai rar romboedri rotunjiţi). Cu frecvenţă mai redusă apar în diferite tipuri de soluri siderit (de obicei granule sferice sau subangulare), magnezit, rodocrozit etc. Aragonitul a fost identificat în compoziţia unor fragmente de valve de moluşte conservate parţial în gleisoluri formate pe depozite fluviatile, fluvio-lacustre, lacustre sau litorale, limnosoluri, soluri forestiere şi în unele paleosoluri [*W. Johannes şi D. Puhan, 1971; R.E. Nelson, 1982; L.N. Plummer şi E. Busenberg, 1982; J.B. Dixon et al., 1985; L.T. West et al., 1988; A. Oren şi Y. Steinberger, 2008*].

Tabelul 3. Asociaţiile geochimice şi câteva proprietăţi ale elementelor majore şi urmă în soluri [*D.C. Adriano, 2001*].

Elemente	pH-ul de precipitare a hidroxizilor	Raza ionică, Å	χ_P, kcal / atom.g	Potenţial ionic*	Diametrul ionului hidratat în soluţii apoase, Å
Ca^{2+}	-	1,2–1,1	1,0	1,8	6,0
Mg^{2+}	10,5	0,8	1,2	2,5	8,0
Sr^{2+}	-	1,4–1,3	1,0	1,5	5,0
Ba^{2+}	-	1,7–1,5	0,9	1,3	5,0
Pb^{2+}	7,2–8,7	1,6–1,4	1,8	1,9	4,5
Se^{3+}	-	0,8	1,3	3,7	9,0
Fe^{3+}	2,2–,2	0,7–0,6	1,9	4,4	9,0
Co^{2+}	7,2–8,7	0,8–0,7	1,7	2,6	6,0
Cd^{2+}	8,0–9,5	1,03	-	-	-
Ni^{2+}	6,7–8,2	0,8	1,7	2,6	6,0
Cr^{3+}	4,6–5,6	0,7	1,6	4,3	9,0
Mn^{4+}	-	0,6	-	6,5	-
Li^{+}	-	0,8	1,0	1,2	6,0
Mo^{6+}	-	0,5	1,8	12,0	-
V^{5+}	-	0,5	-	11,0	-

Cu bold – elementele majore ale asociaţiei geochimice. χ_P - electronegativitatea Pauling. *Raportul sarcină electrică / rază ionică.

În structura calcitului, ionii de Ca^{2+} (număr de coordinare 8) pot fi substituiţi cu ioni divalenţi ai Mn, Mg, Fe, Zn, Co, Ba, Sr, Pb, iar ca elemente urmă pot să apară Al, Ni, V, Cr, Mo, T.R. (In^{3+}, Sc^{3+}, Lu^{3+}) şi materie organică (bitumene, hidrocarburi etc.). În structura aragonitului, ionii de Ca^{2+} (număr de coordinare 6) pot fi substituiţi cu ioni divalenţi ai Sr, Pb, Ba, Zn, Mg, iar ca elemente urmă pot să apară Cu, Fe, Al, P, Si şi T.R. (La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+}). În structura dolomitului, ionii de Mg^{2+} pot fi substituiţi cu ioni divalenţi de Fe, Mn, Co, Pb, Zn, precum şi de ioni monovalenţi de Li^{+}. În structura magnezitului, ionii de Mg^{2+} pot fi substituiţi cu ioni divalenţi de Fe, Mn, Ca, iar ca elemente urmă pot să apară Co, Ni, SiO_2. În structura sideritului ionii de Fe^{2+} pot fi substituiţi de ioni divalenţi ai Mn, Mg, Ca, Co, Zn [*V. Ianovici et al., 1979; J.W. Morse şi F.T. Mackenzie, 1990; N. Buzgar, 2009*].

Carbonaţii pedogenetici (autigeni) – se formează prin procese pedogenetice sau neopedogenetice, au forme de ocurenţă foarte variate şi

Scanned with OKEN Scanner

prezintă asociaţii specifice cu anumiţi componenţi chimico-mineralogici în funcţie de condiţiile fizico-chimice din soluri şi particularităţile pedogenetice ale acestora. În cadrul carbonaţilor pedogenetici, ponderea dominantă o are calcitul, prezent de obicei sub formă de: (i) agregate microgranulare cu dimensiuni variabile, lipsite de forme cristalografice, (ii) oolite sau sferolite; (iii) mase fin granulare, depuse de obicei în spaţiile interstiţiale din masa solului, relativ compacte şi care prezintă frecvent o dezvoltare în microorizonturi. Subordonat mai apar: dolomitul (de obicei agregate microgranulare cu structură zonară; uneori substituent al calcitului în oolite), sideritul (de obicei mase fin granulare compacte cu dezvoltare stratiformă; mase amorfe depuse în spaţiile intergranulare; agregate concreţionare sferice sau sferulitice, uneori cu dezvoltare zonară; substituent al calcitului în oolite), ankerit (de obicei agregate granulare de culoare brună depuse în spaţiile intergranulare; mase fin granulare compacte asociate cu siderit) etc. [*N. Anastasiu, 1974; R.E. Nelson, 1982; J.B. Dixon et al., 1985; N. Bucur şi Gh. Lixandru, 1997; F. Filipov şi Gh. Lupaşcu, 2003*].

Calcitul este cea mai răspândită şi cea mai mobilă formă de carbonat de calciu din soluri. De obicei, are un grad de dispersie foarte mare în masa solului, manifestă o influenţă puternică asupra pH-lui solului şi implicit asupra comportării elementelor urmă. Elementele urmă pot coprecipita cu carbonatul de calciu (în general, cu carbonaţii), fiind încorporate în structura acestora, sau pot fi fixaţi (prin adsorbţie, mai rar prin chemosorbţie) la suprafaţa particulelor de carbonaţi. Afinitatea cea mai mare pentru carbonaţii pedogenetici o au Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U şi Zn. O serie de studii au arătat că Sr şi Co se pot acumula pe calcitul pedogenetic (secundar) până la conţinuturi de 1000 ppm. Cele mai importante mecanisme de reglare a comportamentului elementelor urmă de către carbonaţi sunt legate de variaţia pH-ului solului. De exemplu, $CdCO_3$, $Cu(OH)_2CO_3$ şi $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ apar cu precădere în soluri neutre sau alcaline poluate cu aceste metale [*V. Ianovici et al., 1979; J.W. Morse şi F.T. Mackenzie, 1990; N. Buzgar, 2009; W.M. White, 2005; A. Kabata-Pendias şi A.B. Mukherjee, 2007*].

I 3. Ocurenţa carbonaţilor în soluri

Conţinutul de carbonat de calciu din solurilor variază în medie între 0,1-1,2 %, fiind dependent de numeroşi factori. În general, conţinutul de carbonat de calciu are valori mari în cazul solurilor evoluate pe roci carbonatice şi valori foarte mici în cazul solurilor nisipoase, podzolice sau lateritice. În funcţie de stadiul de evoluţie pedogenetică (clasa, tipul, subtipul genetic de sol), conţinutul de carbonat de calciu scade de la solurile carbonatice (rendzine neeluviate, soluri bălane, cernoziomuri etc.) la solurile de tip podzolic în următoarea succesiune: soluri eluviate de silvostepă, soluri brun-roşcate, soluri brune, soluri cenuşii de zonă forestieră moderat umedă, soluri brune

Scanned with OKEN Scanner

montane, soluri divers podzolite argiloiluvial, soluri brune acide [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; N. Bucur şi Gh. Lixandru, 1997; Gh. Lupaşcu, 1998; R. Lăcătuşu, 2000; F. Filipov şi Gh. Lupaşcu, 2003; V. Blaga et al., 2008*].

Tabelul 4. Carbonaţi din soluri

Formula	Denumirea	Formula	Denumirea
$CaCO_3$	Calcit	Na_2CO_3	Natrit
$CaCO_3$	Aragonit	$Na_2CO_3.H_2O$	Thermonatrit
$CaCO_3.H_2O$	Monohidrocalcit	$Na_2CO_3.7H_2O$	-
$CaCO_3.3H_2O$	Trihidrocalcit	$Na_2CO_3.10H_2O$	Natronit
$CaCO_3.5H_2O$	Pentahidrocalcit	$NaHCO_3$	Nahcolit
$CaCO_3.6H_2O$	Ikait	$NaHCO_3.H_2O$	Natron
$MgCO_3$	Magnezit	$Na_3(HCO_3)CO_3.2H_2O$	Trona
$MgCO_3.3H_2O$	Nesquehonit	$CaMg(CO_3)_2$	Dolomit
$MgCO_3.5H_2O$	Lansfordit	$CaMg_3(CO_3)_4$	Huntit
$Mg_2CO_3(OH)_2$	-	$Na_2Ca(CO_3)_2.2H_2O$	Pirsonit
$Mg_2(OH)_2CO_3.3H_2O$	Artinit	$Na_2Ca(CO_3)_2.5H_2O$	Natrocalcit
$Mg_4(CO_3)_3(OH)_2.3H_2O$	Hidromagnezit	$Na_2Ca_2(CO_3)_2$	Shortit
$K_2Ca(CO_3)_2$	Fairchildit	$K_6Ca_2(CO_3)_6.6H_2O$	Buetschlüt
$Na_3Mg(CO_3)_2Cl$	Northupit	$Na_6Mg_2(CO_3)_4(SO_4)$	Tihit
$Na_3Mg(CO_3)(PO_4)$	Bradleyt	$NaAl(CO_3)(OH)_2$	Dawsonit
$CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4.2H_2O$	Alumohidrocalcit	$MnCO_3$	Rodocrozit
$FeCO_3$	Siderit	$CaMn(CO_3)_2$	Kutnahorit
$CaFe(CO_3)_2$	Ankerit	$BaCO_3$	Whiterit
$SrCO_3$	Stronţianit	$CaBa(CO_3)_2$	Barytocalcit
$PbCO_3$	Ceruzit	$CaBa(CO_3)_2$	Alstonit
$Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	Hidroceruzit	$CdCO_3$	Otavit
$Pb_2(CO_3)Cl_2$	Fosgenit	$ZnCO_3$	Smithsonit
$(Zn, Cu)_5(CO_3)_2(OH)_6$	Auricalcit	$Zn_5(CO)_3(OH)_6$	Hidrozincit
$(Mn, Zn)_7(CO_3)_2(OH)_{10}$	Loseyit	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	Malachit
$(Cu, Zn)_2(CO_3)(OH)_2$	Rosasit	$Cu_2(CO_3)_2(OH)_2$	Azurit
$CoCO_3$	Cobaltcalcit	$Ni_2(CO_3)(OH)_2$	Nullaginite
$NiCO_3$	Gaspeit	$Ni_3(CO_3)(OH)_4.4H_2O$	Zaratit

Date după: *F. Lippmann (1973); M.M. Reddy şi K.K. Wang (1980); R.E. Nelson (1982); J.B. Dixon et al. (1985); C. Amrhein şi D.L. Suarez (1987); M.C. Rabenhorst et al. (1991); D.B. Levy et al. (1995); N. Bucur şi Gh. Lixandru (1997); R. Lăcătuşu (2000); F. Filipov şi Gh. Lupaşcu (2003); G. Grünewald et al. (2007); A. Oren şi Y. Steinberger (2008); M.A. Bughio et al. (2016); K. Zamanian et al. (2016); X. Zhao et al. (2016).*

Din punct de vedere pedologic şi agrochimic, totalitatea formelor de ocurenţă a carbonatului de calciu din soluri alcătuiesc: (**i**) carbonatul de calciu inactiv (calcarul inactiv) – care include formele de ocurenţă ale carbonatului de calciu puţin solubile în apă saturată cu dioxid de carbon [*figurile 1, 2; tabelul 5*]; (**ii**) carbonatul de calciu activ (calcarul activ) – include formele de ocurenţă (sub formă fin dispersă) ale carbonatului de calciu uşor solubil în apă cu dioxid de carbon şi carbonatul acid (bicarbonatul) de calciu uşor solubil în apă [*figurile 1, 2; tabelul 4*]. Prin dizolvarea carbonaţilor de calciu solubili în soluţia solului, sunt puşi în liberate ioni de Ca^{2+} de unde aceştia trec, relativ uşor, în complexul absorbtiv al solului. Carbonatul acid de calciu, principala

Scanned with OKEN Scanner

formă a calciului solubil din soluri, se află în echilibru dinamic cu carbonatul activ şi soluţia solului. Unul dintre principalii factori care condiţionează evoluţia acestor echilibre este presiunea parţială a dioxidului de carbon din aer (şi din faza gazoasă a solului). Prin intermediul acestui factor, în mod indirect, activitatea biotică din soluri influenţează concentraţia calciului solubil din soluţia solului [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; N. Bucur şi Gh. Lixandru, 1997; V. Davidescu şi V. Davidescu, 1992; Gh. Lupaşcu, 1998; R. Lăcătuşu, 2000; F. Filipov şi Gh. Lupaşcu, 2003; V. Blaga et al., 2008*].

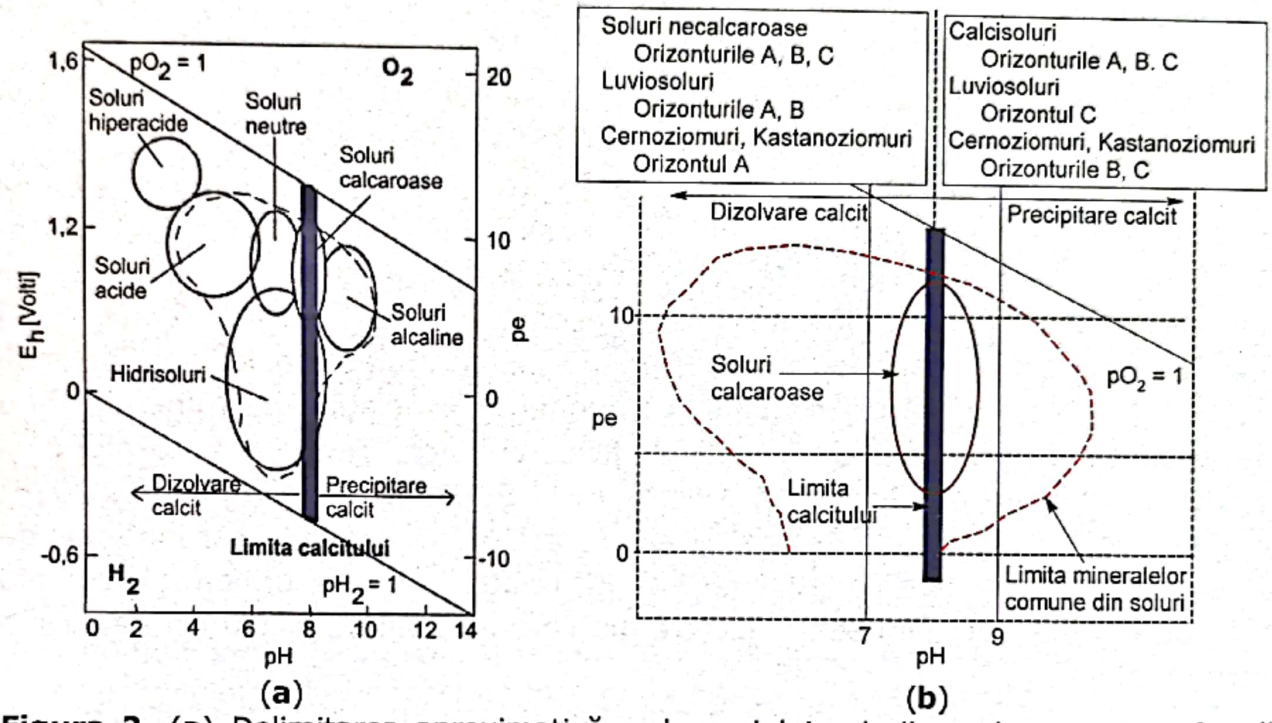


Figura 2. (**a**) Delimitarea aproximativă a domeniului solurilor calcaroase; pe figură este marcată limita aproximativă de stabilitate a calcitului în soluri. (**b**) Detalierea zonei din proximitatea limitei de stabilitate a calcitului din figura (a) cu sublinierea prezenţei sau absenţei calcitului în diverse orizonturi de sol [după *W. Chesworth, 2008*, cu modificări]. E_h – potenţialul predox. pe = -log[e^-] [*D. Bulgariu et al., 2014.a*].

Carbonatul de magneziu apare în soluri în cantităţi variabile în funcţie de natura mineralogică a materialului parental, de textură şi de stadiul de evoluţie genetică. Conţinutul de carbonat de magneziu din soluri variază în intervalul 0,1–0,5 %. Valori mai scăzute apar în solurile neevoluate nisipoase din climate umede, iar valorile cele mai mari apar în cazul solurilor evoluate pe roci ultramafice serpentinizate şi dolomite, în solurile halomorfe şi soloneţuri. În unele soluri alcaline, carbonatul de magneziul se poate afla sub forma unor minerale ca dolomit $CaMg(CO_3)_2$, magnezit $MgCO_3$ etc. [*N. Bucur şi Gh. Lixandru, 1997; Gh. Lupaşcu, 1998; R. Lăcătuşu, 2000; F. Filipov şi Gh. Lupaşcu, 2003; V. Blaga et al., 2008*].

Destul de frecvent, carbonaţii apar în soluri ca faze carbonatice metastabile (asociate cu forme metastabile de oxizi şi oxihidroxizi de siliciu, aluminiu sau fier) [*J.A. Dixon, 1985; G. Sposito, 1989; K. Zamanian et al.,*

Scanned with OKEN Scanner

2016; X. Zhao et al., 2016; D. Bulgariu et al., 2016], foarte sensibile la variaţiile regimului de precipitaţii, evapotranspiraţie şi drenaj. Soluţia solului saturată cu dioxid de carbon determină transformarea carbonaţilor metalelor divalente (calcit, dolomit, magnezit, rodocrozit, siderit, ankerit etc.) în bicarbonaţi care pot fi îndepărtaţi de la locul lor de formare. Pierderea carbonaţilor (levigarea) prin drenaj apare frecvent în solurile cu climat umed. În solurile din zone cu climat arid (cu potenţial de evapotranspiraţie ridicat) se realizează precipitarea carbonaţilor la o anumită adâncime cu formarea orizontului carbonatic iluvial (Cca) [*N. Bucur şi Gh. Lixandru, 1997; Gh. Lupaşcu, 1998; R. Lăcătuşu, 2000; F. Filipov şi Gh. Lupaşcu, 2003*].

Carbonaţii pedogenetici (neoformaţii carbonatice) pot apare în soluri sub următoarele forme principale [*F. Filipov, 2005; V. Blaga et al., 2008*]:

1. Pseudomicelii – se formează pe traseele de circulaţie a soluţiei solului, atât pe feţele agregatelor structurale, cât şi în interiorul acestora. Sunt constituite din carbonat de calciu (microcristale aciculare de culoare albă depuse în ansambluri filiforme foarte asemănătoare miceliilor ciupercilor) asociat frecvent cu alţi carbonaţi (în special carbonaţi bazici sau normali hidrataţi) şi diferite săruri solubile, componenţa asociaţiile de minerale fiind dependentă în principal de condiţiile fizico-chimice, regimul aero-hidric şi modul de utilizare a solurilor [*J. Morse et al., 2007; D. Bulgariu et al., 2016; X. Zhao et al., 2016; K. Zamanian et al., 2016*]. Ocurenţele carbonaţilor de acest tip este specifică solurilor cu variaţii relativ mari ale umidităţii, condiţii care determină fluctuaţii semnificative ale carbonatului de calciu (în general a carbonaţilor).

2. Vinişoare – se formează prin depunerea (precipitare-coprecipitare-cristalizare) carbonatului de calciu în spaţiile libere din masa solului rămase după descompunerea rădăcinilor plantelor (sau a unor materiale relativ uşor degradabile în condiţiile din sol – materiale celulozice, fragmente metalice sau materiale de construcţii etc.), pe microgaleriile abandonate ale unor vieţuitoare din cadrul mezofaunei (microatropode, miriapode, unele insecte, viermi specifici) şi macrofaunei (viermi, furnici, alte insecte etc.) solului, spaţiile libere formate prin dizolvarea şi levigarea anumitor componenţi chimico-mineralogici etc. În astfel de depuneri carbonatul de calciu este asociat frecvent cu alţi carbonaţi (în special carbonaţi normali hidrataţi şi cabonaţi bazici), săruri (sulfaţi, fosfaţi etc.), oxizi şi oxihidroxizi de fier, mangan, aluminiu sau siliciu, iar uneori mai pot să apară în cantităţi mici minerale argiloase amorfe şi compuşi organici nehumici. În funcţie de caracteristicile chimico-mineralogice şi fizico-chimice ale solurilor depunerile de carbonat de calciu de acest tip prezintă frecvent zonalităţi structurale şi asociaţii de minerale specifice [*R.J. St. Arnaud, 1979; L.T. West et al., 1988; M.C. Rabenhorst et al., 1991; D. Bulgariu et al., 2016*].

3. Eflorescenţe – se formează atât la suprafaţă, cât şi pe pereţii golurilor şi fisurilor din masa solului, prin depunerea (precipitare-cristalizare)

Scanned with OKEN Scanner

de microcristale aciculare sau prismatice (de obicei cu contururi cristalografice bine evidenţiate) sub formă de concreşteri sau plaje. În astfel de depuneri, dominante cantitativ sunt sărurile (sulfaţi, fosfaţi etc.) şi subordonat carbonat de calciu şi alţi carbonaţi, asociate uneori (în cantităţi mici) cu oxizi şi oxihidroxizi de fier, mangan şi siliciu, minerale argiloase amorfe şi compuşi organici nehumici cu mase moleculare mici [*R.J. Schaetzl et al., 1996; A. Oren şi Y. Steinberger, 2008; D. Bulgariu et al., 2016*].

4. Concreţiuni – se formează în spaţiile libere din masa solului prin depunerea (precipitare-coprecipitare-cristalizare) carbonatului de calciu împreună cu alţi componenţi chimico-mineralogici din sol (carbonaţi – normali hidrataţi, bazici sau dubli, frecvent de calciu, magneziu şi fier; săruri – sulfaţi, fosfaţi; minerale argiloase – în special amorfe; oxizi şi oxihidroxizi de fier, mangan, siliciu; compuşi organici humici sau nehumici etc.). Astfel de depuneri apar de obicei în orizonturile carbonato-acumulative „Cca" şi au forme (frecvent sferoidale sau ovoidale), dimensiuni (cuprinse între câţiva milimetri şi până la câţiva centimetri) şi durităţi (în funcţie de gradul de cimentare a componentelor chimico-mineralogice) foarte variate [*W.R. Phillippe et al., 1972; R.N. Gallaher et al., 1973; D.L. Lindbo et al., 2000*]. De obicei, concreţiunile carbonatice pot fi desprinse din masa solului fără să-şi piardă forma iniţială.

În funcţie de caracteristicile chimico-mineralogice şi fizico-chimice ale solurilor, în astfel de concreţiuni carbonatul de calciu (în general carbonaţii) poate fi sau nu componentul dominant cantitativ. Frecvent concreţiunile carbonatice prezintă zonalităţi structurale şi asociaţii de minerale specifice. Un caz particular al concreţiunilor carbonatice îl reprezintă „concreţiunile septarice" definite, din punct de vedere pedologic, ca fiind concreţiuni carbonatice la care spaţiul interior este gol. Din punct de vedere pedogeochimic, concreţiunile septarice reprezintă pseudomorfoze de calcit (asociat cu alţi carbonaţi, săruri, minerale argiloase, oxizi şi oxihidroxizi, materie organică etc.) după diferite componente chimico-mineralogice ale solurilor sau formate prin diferenţierea pedogeochimică în condiţii fizico-chimice fluctuante (alternante) ale concreţiunilor carbonatice „normale" [*R.N. Gallaher et al., 1973; S. Yang et al., 2014*].

5. Pete – se formează prin depunerea şi diseminarea în masa solului a carbonatului de calciu (sub formă amorfă) asociat cu alţi componenţi ai solului (săruri – sulfaţi, fosfaţi; oxizi şi oxihidroxizi de aluminiu sau siliciu etc.), având culoarea albă până la alb-murdar [*R.J. St. Arnaud, 1979; R.J Schaetzl et al., 1996; K. Zamanian et al., 2016*]. De obicei, acestea apar în orizonturile eluviale (Ame, Ea) şi iluviale (Bt), respectiv în cele afectate de exces de umiditate (freatică sau stagnantă). În astfel de cazuri carbonatul de calciu precipită rapid (sub formă amorfă) în interiorul porilor din masa solului, proces acompaniat de coprecipitarea altor componente chimico-mineralogice ale solului. În prima fază a depunerii, asociaţiile de minerale rezultate nu au

Scanned with OKEN Scanner

caracter specific, însă în timp acestea pot suferi diferite transformări (procese de diferenţiere pedogeochimică) în urma cărora asociaţiile de minerale dobândesc caractere specifice tipului de sol şi procesele pedogenetice care au loc la nivelul orizonturilor acestula [*J.A. Kittrick, 1977; G. Sposito, 1989; G. Grünewald et al., 2007; J.W. Morse et al., 2007*].

6. Incluziuni carbonatice – din punct de vedere pedologic, sunt reprezentate prin fragmente, de diferite tipuri şi dimensiuni, de materiale în compoziţia cărora carbonaţii intră în calitate de componenţi principali (materiale de construcţii, fragmente de valve de moluşte etc.). În funcţie de condiţiile pedogenetice, dezagregarea şi descompunerea acestor materiale poate conduce la formarea concreţiuni, vinişoare sau pseudomicelii carbonatice.

7. Neoformaţii carbonatice biogene – sunt reprezentate prin acumulările de carbonaţi produse de diferite specii ale faunei solului prin relocarea carbonaţilor existenţi în sol şi / sau rezultate din procesele metabolice ale acestora (carbonaţi pedobiogeni). În astfel de cazuri carbonaţii apar diseminaţi (în cantităţi relativ mici) în materialele din crotovine, coprolite, cervotocine etc. [*G. Cailleaua et al., 2005*; *D. Pietsch, 2013*].

II.PROBLEMATICA ANALIZEI CARBONAŢILOR DIN SOLURI

În practica pedologică şi agrochimică interesează doar conţinutul total de carbonaţi alcalino-pământoşi şi conţinutul de carbonat de calciu activ („calcar activ"), metodele de analiză utilizate în acest moment referindu-se exclusiv la aceste două aspecte. Pentru determinarea acestor indicatori, în literatura de specialitate sunt descrise diferite metode de analiză care pot fi grupate astfel [*Gr. Obrejanu et al., 1964; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; N. Florea et al., 1987; D.L. Sparks et al., 1996; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*]: (i) metode gravimetrice; (ii) metode volumetrice; (iii) metode gaz-volumetrice; (iv) metode instrumentale.

II.1. Determinarea carbonaţilor prin metode gravimetrice

Metodele gravimetrice au la bază descompunerea carbonaţilor cu un acid tare (uzual HCl 3 N), captarea CO_2 degajat şi transformarea acestuia într-un compus greu solubil sau absorbţia acestuia în diferite materiale cu inerţie chimică ridicată, urmată de dozarea gravimetrică a CO_2 precipitat sau absorbit. În principiu, aceste metode de analiză conduc la rezultate bune (comparativ cu metodele volumetrice şi gaz-volumetrice), însă sunt grevate de costuri de analiză şi durată de realizare relativ mari. În plus, unele procedee (cazul procedeului Knopp) necesită utilizarea unor instalaţii relativ scumpe şi oarecum dificil de manipulat [*Gr. Obrejanu et al., 1964; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*].

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 5. Proprietăţile termodinamice ale unor carbonaţi [*R.A. Robie et al., 1978; J.W. Morse şi FT. Mackenzie, 1990*].

Formula	Denumire	pK_{sp}	S^o_{298} J/mol.K	$-\Delta^f H^o_{298}$ kJ/mol	$-\Delta^f G^o_{298}$ kJ/mol	log K_f	M_f; g	V^o_m; cm^3	ρ; g/cm^3
$CaCO_3$	Calcit	8,30	91,71	1207,370	1128,842	197,769	100,089	36,934	2,71
$CaCO_3$	Aragonit	8,33	87,99	1207,430	1127,793	197,586	100,089	34,150	2,93
$CaCO_3$	Vaterit	7,91	-	-	1125,540	197,191	100,089	37,630	2,54
$CaCO_3.H_2O$	Monohidrocalcit	7,60	-	1498,290	1361,600	238,548	118,104	48,700	2,43
$MgCO_3$	Magnezit	8,20	65,09	1113,280	1029,480	180,360	84,314	28,018	2,96
$MgCO_3.3H_2O$	Nesquehonit	5,19	195,62	1977,260	1723,746	301,994	138,360	75,470	1,83
$Mg_2(OH)_2CO_3.3H_2O$	Artinit	18,36	232,92	2920,610	2568,346	449,966	196,679	96,430	2,04
$5MgO.4CO_2.5H_2O$	Hidromagnezit	36,47	503,67	6514,860	5864,166	1027,382	467,637	211,100	-
$CaMg(CO_3)_2$	Dolomit	17,09	155,18	2324,480	2161,672	578,718	184,403	64,340	2,87
$CaMg_3(CO_3)_4$	Huntit	30,46	299,53	4529,600	4203,425	736,426	353,032	122,580	2,88
$Na_2CO_3.10H_2O$	Natronit	1,03	-	-	3428,997	-	285,990	-	-
$Na_2CO_3.H_2O$	Thermonatrit	0,403	-	-	1286,538	-	124,000	-	-
$Na_3(HCO_3)CO_3.2H_2O$	Trona	2,07	-	-	2386,554	-	229,000	-	2,25
$NaAlCO_3(OH)_2$	Dawsonit	-	132,00	1963,970	1785,990	312,900	143,996	59,300	-
$FeCO_3$	Siderit	10,50	105,00	736,985	666,698	116,803	115,856	29,378	3,80
$CaFe(CO_3)_2$	Ankerit	19,92	-	-	-	-	344,650	-	3,88
$MnCO_3$	Rodocrozit	10,54	100,00	889,270	816,047	142,968	114,947	31,073	3,13
$BaCO_3$	Whiterit	7,63	112,13	1210,850	1132,210	198,359	197,349	45,810	4,43
$CaBa(CO_3)_2$	Barytocalcit	17,68	-	-	2271,494	-	297,440	-	-
$SrCO_3$	Stronţianit	8,81	97,07	1218,680	1137,640	199,311	147,629	39,010	3,70
$PbCO_3$	Ceruzit	12,80	130,96	699,150	625,337	109,557	267,209	40,590	6,60
$CdCO_3$	Otavit	11,21	92,47	750,610	669,440	117,284	172,409	34,300	4,26
$ZnCO_3$	Smithsonit	9,87	84,42	812,780	731,480	128,153	125,389	28,275	4,40
$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	Malachit	33,78	-	1053,950	-	-	221,116	54,860	4,00
$Cu_2(CO_3)_2(OH)_2$	Azurit	45,96	-	1632,180	-	-	344,671	91,010	3,88
$CoCO_3$	Cobaltcalcit	11,87	-	-	650,026	-	118,940	-	4,13

pK_{sp} = - logK_{sp}; K_{sp} – produsul de solubilitate. S^o_{298} - entropia standard de formare. $\Delta^f H^o_{298}$ - entalpia standard de formare. $\Delta^f G^o_{298}$ - entalpia liberă Gibbs de formare. K_f – constanta de formare în condiţii standard. M_f – masa formulară. V^o_m - volumul molar în condiţii standard. ρ – densitatea absolută.

În literatura de specialitate, metodele gravimetrice de determinare a carbonaţilor alcalino-pământoşi din soluri sunt considerate ca fiind cele mai sigure şi aplicabile practic la toate categoriile de soluri [*tabelul 6*].

Principalele surse de erori care pot afecta rezultatele analizelor prin metode gravimetrice sunt: (**i**) operaţiile de pregătire a probelor de sol pentru analize (uscarea, mărunţirea probelor de sol, modul de obţinere a probelor medii etc.); (**ii**) condiţiile de lucru la descompunerea carbonaţilor alcalino-pământoşi (tipul şi concentraţia acidului utilizat, timpul de contact dintre proba de sol şi soluţia de acid, temperatura etc.); (**iii**) modul de captare a CO_2 rezultat din descompunerea carbonaţilor alcalino-pământoşi (modul de purificare a CO_2, condiţiile de lucru la precipitarea sau absorbţia CO_2 etc.) [*Gr. Obrejanu et al., 1964; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; D.L. Sparks et al., 1996; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*].

Probele de sol utilizate la analiza carbonaţilor trebuie să fie uscate (la aer şi apoi la etuvă cca. 4 ore la 105°C în condiţii normale) pentru a se evita efectele de diluţie pe care le-ar putea avea umiditatea solului asupra concentraţiei acidului utilizat la descompunerea carbonaţilor. O umiditate prea mare, coroborată cu utilizarea unor soluţii mai diluate de acid şi un timp de contact (de reacţie) mai mic, au ca efect descompunerea incompletă a carbonaţilor alcalino-pământoşi. De asemenea, este util să se aibă în vedere faptul că, la uscarea probelor de sol, carbonaţii prezenţi sub forme metastabile se pot transforma în forme cu stabilitate mai ridicată şi implicit cu solubilitate mai redusă [*tabelul 5*]. În aceste condiţii, există riscul ca prin tratamentul acid aplicat probelor de sol, carbonaţii alcalino-pământoşi să fie doar parţial descompuşi [*C.Gh. Macarovici, 1979; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; J.A. Dean, 1995; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*].

În mod obişnuit, pentru determinarea carbonaţilor se recomandă utilizarea unor probe de sol cu granulaţii cuprinsă între 0,25-0,50 mm [*Gr. Obrejanu et al., 1964; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*]. În cazul utilizării unor probe de sol cu granulaţii mai mari, reacţiile de descompunere a carbonaţilor alcalino-pământoşi decurg mai lent, astfel că la un timp de contact (de reacţie) de 1-2 ore (conform recomandărilor din monografiile de specialitate), carbonaţii alcalino-pământoşi pot fi descompuşi doar parţial. În cazul utilizării unor probe de sol cu granulaţii mai mici, există riscul descompunerii şi altor carbonaţi prezenţi în probele de sol, în afară de carbonaţii alcalino-pământoşi [*C.Gh. Macarovici, 1979; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; J.A. Dean, 1995; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*].

Modul de obţinere a probelor medii de sol pentru determinarea carbonaţilor are o influenţă semnificativă asupra preciziei rezultatelor. După cum am precizat în paragraful anterior, carbonaţii au o distribuţie heterogenă în masa solului, respectiv forme de ocurenţă foarte variate [*tabelele 4,5; figura 2*]. De aceste două aspecte trebuie să se ţină cont, atât la prelevarea probelor de sol, cât şi la obţinerea probelor medii pentru analiză. Dacă în

Scanned with OKEN Scanner

probele de sol sunt prezente concreţiuni carbonatice sau fragmente de artefacte cu conţinuturi relativ mari de carbonaţi (fragmente de valve de moluşte, materiale de construcţii etc.) mai mari de 2 mm, acestea vor fi eliminate din probele de sol (urmând a fi analizate separat) [*R.N. Gallaher et al., 1973*; *C.Gh. Macarovici, 1979; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; J.A. Dean, 1995; D.L. Sparks et al., 1996*; *D. Bulgariu et al., 2014.b*].

Pentru descompunerea carbonaţilor alcalino-pământoşi din probele de sol, nu sunt recomandaţi acizii minerali oxidanţi (HNO_3, H_2SO_4 etc.), H_3PO_4 sau acizii organici. Acizii oxidanţi, chiar la concentraţi mici, pot descompune şi alţi compuşi minerali (sulfuri, cu degajare de hidrogen sulfurat) sau organici (cu degajare de CO_2 din grupările carboxil), respectiv alţi carbonaţi în afară de carbonaţii alcalino-pământoşi. Din reacţiile NHO_3 sau H_2SO_4 cu compuşii minerali sau organici din soluri rezultă invariant oxizi de azot sau sulf. Ca urmare, la tratarea probelor de sol cu astfel de acizi, rezultă un amestec de gaze care, pe lângă CO_2 rezultat din carbonaţii alcalino-pământoşi, mai conţine şi CO_2 rezultat din descompunerea altor carbonaţi sau materie organică, H_2S, oxizi de azot sau de sulf şi vapori de apă. În aceste condiţii este dificil de realizat o purificare acceptabilă a dioxidului de carbon prin procedee convenabile din punct de vedere practic [*C.Gh. Macarovici, 1979; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; J.A. Dean, 1995; D. Bulgariu et al., 2014.b*].

Soluţiile de acid fosforic şi acizii organici (cazul acidului acetic) reacţionează relativ lent cu carbonaţii alcalino-pământoşi, ceea ar conduce la creşterea timpului de analiză, aspect inconvenabil în analizele pedologice curente. În plus, aceşti acizi pot manifesta efecte de inhibare puternice asupra reacţiilor de descompunere a carbonaţilor [*J.A. Dean, 1995; M. Alkattan et al., 1998; J.W. Morse şi R.S. Arvidson, 2002; O.S. Pokrovsky et al., 2005*].

În practica pedologică, pentru descompunerea carbonaţilor alcalino-pământoşi, se utilizează cel mai frecvent acidul clorhidric. Concentraţia acestuia, timpul de contact cu proba de sol şi temperatura de lucru de aleg astfel încât să se realizeze descompunerea completă a carbonaţilor alcalino-pământoşi şi să nu reacţioneze cu alţi carbonaţi sau alţi compuşi minerali şi organici din soluri. Acidul clorhidric nu este un reactiv selectiv, însă realizând tratarea probelor de sol la temperatura camerei, timp de 1-2 ore cu soluţie de HCl 3-4 N, condiţiile enunţate anterior sunt în mare parte îndeplinite. Evident, reacţiile HCl 3-4 N cu alţi carbonaţi sau compuşi minerali şi organici din soluri, chiar în condiţiile amintite, nu sunt total eliminate, însă ponderea produşilor gazoşi ai acestor reacţii (care pot influenţa măsurătorile) este mult diminuată [*C.Gh. Macarovici, 1979; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; J.A. Dean, 1995; D. Bulgariu et al., 2014.b*]. Din aceste aspecte rezultă şi necesitatea „purificării" dioxidului de carbon rezultat din descompunerea carbonaţilor alcalino-pământoşi înainte de precipitarea sau absorbţia acestuia.

Prin procedeele gravimetrice se determină doar cantitatea de CO_2 eliberată, în anumite condiţii, din carbonaţii prezenţi în probele de sol, fără a

Scanned with OKEN Scanner

se putea preciza tipul cationilor din compoziţia carbonaţilor. Rezultatele se exprimă în [%, grav.] $CaCO_3$ considerându-se că ponderea dominantă la conţinutul total de carbonaţi din sol o are carbonatul de calciu, iar formele de ocurenţă ale acestuia în proba de sol pot fi descompuse integral la tratare cu soluţie de HCl 3-4 N. În practică, aceste aproximaţii nu sunt totdeauna rezonabile [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; D. Bulgariu et al., 2014.b*].

II.2. Determinarea carbonaţilor prin metode volumetrice

Prin metodele volumetrice (titrimetrice) carbonaţii din soluri sunt determinaţi indirect, cel mai frecvent acestea sunt aplicate în două variante de lucru:

(**i**) Descompunerea carbonaţilor alcalino-pământoşi cu un acid tare (uzual HCl), urmată de titrarea excesului de acid.

(**ii**) Descompunerea carbonaţilor alcalino-pământoşi cu un acid tare, absorbţia dioxidului de carbon degajat într-o soluţie alcalină (hidroxid), urmată de titrarea excesului de hidroxid. Procedeele analitice din această categorie conduc, în general, la rezultate acceptabile din punct de vedere analitic, nu necesită aparatură sofisticată şi reactivi scumpi, însă timpul de analiză este relativ mare.

În practica pedologică, procedeele titrimetrice sunt utilizate aproape exclusiv pentru determinarea carbonatului de calciu activ (şi mai rar pentru determinarea conţinutului total de carbonaţi alcalino-pământoşi), uzual prin *metoda Drouinau* (recomandată pentru cazul solurilor evoluate pe calcare, care conţin fragmente de schelet) şi *metoda Juste-Pouget*. Principiul care stă la baza celor două metode de analiză este acelaşi: precipitarea ionilor de Ca^{2+} schimbabil şi rezultaţi din dizolvarea $CaCO_3$, cu soluţie de oxalat de amoniu 0,2 N, urmată de titrarea excesului de oxalat cu soluţie de permanganat de potasiu 0,1 N. Cele două metode diferă între ele doar prin modificări, relativ mici, ale condiţiilor şi procedeului de lucru (granulaţia probelor de sol, raportul de amestecare şi timpul de contact dintre proba de sol şi soluţia de oxalat de amoniu, masa probei de sol luată în analiză etc.) [*Borlan şi C. Răuţă, 1981; N. Florea et al., 1987; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*].

În cazul celor două metode titrimetrice, utilizate pentru determinarea $CaCO_3$ activ, principalele surse de erori care pot afecta rezultatele analitice sunt: (**i**) operaţiile de pregătire a probelor de sol (granulaţia probelor de sol şi modul de obţinere a probelor medii pentru analize); (**ii**) condiţiile de lucru la precipitarea ionilor de Ca^{2+} cu oxalat de amoniu (raportul de amestecare şi timpul de contact dintre proba de sol şi soluţia de oxalat de amoniu, temperatura etc.); (**iii**) condiţiile de lucru la titrarea excesului de oxalat cu soluţie de permanganat de potasiu (pH-ul filtratului obţinut din proba de sol, temperatura, conţinutul de materie organică şi de calciu schimbabil al probei de sol etc.) [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; D.L. Sparks et al., 1996*].

Scanned with OKEN Scanner

Granulaţia probei de sol influenţează semnificativ gradul de „extracţie" a ionilor de Ca^{2+} (schimbabili şi din compoziţia $CaCO_3$). În cazul probelor cu granulaţii mai mari de 1 mm, reacţiile de solubilizare a carbonatului de calciu şi procesele de schimb ionic sunt, în general, lente, astfel că pentru a se realiza extracţia ionilor Ca^{2+} cu randamente acceptabile este necesar un timp de contact între proba de sol şi soluţia de oxalat de amoniu mai mare de 2 ore. Aceasta determină o serie de inconveniente de ordin practic şi scăderea preciziei rezultatelor analitice. În cazul probelor cu granulaţii mai mici de 0,25 mm, reacţiile de solubilizare sunt mai rapide, însă sunt favorizate şi procesele de schimb ionic (ceea ce conduce la creşterea ponderii calciului schimbabil în extractul de sol), reacţiile de descompunere a altor carbonaţi (prezenţi în probele de sol în stări amorfe sau metastabile), reacţiile de solubilizare a materiei organice etc. Aceste procese sunt favorizate şi de creşterea timpului de contact dintre soluţia de oxalat de amoniu şi proba de sol, respectiv de creşterea temperaturii. În ansamblu, efectele acestor fenomene sunt traductibile în principal prin reducerea semnificativă a preciziei rezultatelor analitice [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006; D. Bulgariu et al., 2018*].

La titrarea cu soluţie de permanganat de potasiu, pH-ul soluţiei de lucru trebuie să fie < 1 (recomandat acidulare cu H_2SO_4). În caz contrar nu se mai poate realiza reducerea anionului permanganat la Mn(II) ci doar până la MnO_2. În plus, materia organică solubilizată la tratarea cu acid oxalic a probelor de sol, reacţionează cu soluţia de permanganat de potasiu (acesta fiind redus doar până la MnO_2). Ambele procese sunt favorizate de creşterea temperaturii. Materia organică solubilizată împreună cu MnO_2 format conduc la formarea unei opalescenţe în soluţia de lucru, fapt care face dificilă sesizarea corectă a punctului de echivalenţă la titrarea cu soluţia de permanganat de potasiu. Aceste aspecte se numără printre principalele cauze care determină scăderea preciziei rezultatelor analitice.

La calculul şi exprimarea rezultatelor obţinute prin analiza titrimetrică a carbonaţilor se admit două aproximaţii, considerate valabile în limitele unor procedee de lucru bine precizate (descrise pe larg în monografiile de specialitate): (i) concentraţia ionilor de Ca^{2+} schimbabili (rezultaţi prin schimb ionic) este neglijabilă comparativ cu concentraţia ionilor de Ca^{2+} formaţi prin descompunerea carbonatului de calciu; (ii) cantitatea de permanganat de potasiu consumată la oxidarea materiei organice extrase în soluţia de oxalat de amoniu este neglijabilă comparativ cu cantitatea de permanganat de potasiu consumată în reacţia cu ionii de oxalat în exces [*Gr. Obrejanu et al., 1964; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981*]. Aceste aproximaţii nu sunt însă întotdeauna valabile (cazul solurilor cu conţinuturi relativ ridicate de materie organică, carbonaţi prezenţi în forme amorfe sau metastabile, săruri solubile etc.). În astfel de cazuri, precizia de estimare a carbonatului de calciu activ este inacceptabilă din punct de vedere analitic.

Scanned with OKEN Scanner

II.3. Determinarea carbonaţilor prin metode gaz-volumetrice

Metodele gaz-volumetrice au la bază descompunerea carbonaţilor cu un acid tare (uzual HCl 4 N), urmată de captarea şi măsurarea volumului de CO_2 degajat. Aceste metode sunt cele mai des utilizate în practică, dat fiind faptul că sunt rapide, uşor de aplicat şi nu necesită aparatură şi reactivi scumpi. Precizia determinărilor este însă inferioară metodelor gravimetrice şi titrimetrice. Metodele gaz-volumetrice nu sunt aplicabile probelor de sol cu conţinuturi de carbonat de calciu mai mici de 1 % [*tabelul 6*], deoarece în aceste cazuri, volumul de CO_2 rezultat fiind foarte mic este extrem de dificil de măsurat (precizia vaselor volumetrice din componenţa calcimetrelor au, în mod obişnuit, o precizie de ± 0,1 cm^3) [*Gr. Obrejanu et al., 1964; Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; E. Pungor, 1994; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*].

Principalele surse de erori care pot afecta rezultatele analizelor prin metode gaz-volumetrice sunt: (**i**) operaţiile de pregătire a probelor de sol pentru analize (uscarea, mărunţirea probelor de sol, modul de obţinere a probelor medii pentru analize etc.); (**ii**) condiţiile de lucru la descompunerea carbonaţilor alcalino-pământoşi (concentraţia acidului utilizat, timpul de contact dintre proba de sol şi soluţia de acid, temperatura etc.); (**iii**) condiţiile de măsurare a CO_2 rezultat din descompunerea carbonaţilor (temperatura şi presiunea atmosferică, modul de etalonare a calcimetrului şi a metodei de lucru etc.). În principiu, problematica surselor de erori la determinarea carbonaţilor alcalino-pământoşi prin metode gaz-volumetrice este similară cu cea prezentată la metodele gravimetrice [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; D.L. Sparks et al., 1996; M. Pansu şi J. Gautheyrou, 2006*].

Tabelul 6. Metode uzuale de analiză a carbonaţilor din soluri [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981 – cu modificări*].

Apreciere preliminară conţinut de carbonaţi din probă*		Metode de analiză	Mărime probei pentru analiză [g]
Intensitatea efervescenţei	Cantitatea aproximativă [%]		
Foarte slabă	< 1	Gravimetrică (Knopp)	2
Medie	1–10	Gravimetrică (Knoop)	1
Puternică	10–20	Gaz-volumetrică	1
Foarte puternică	> 20	Gravimetrică indirectă	0,5

*Pe baza comportării probei de sol la tratare cu soluţie de HCl (1 parte HCl concentrat + 3 părţi apă distilată).

La aplicarea metodelor de determinare a carbonatului de calciu din soluri, prezentate anterior, se procedează preliminar la estimarea conţinutului de carbonaţi din de sol pe baza comportării acestuia la tratare cu soluţie de HCl (1 parte HCl concentrat + 3 părţi apă distilată) [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981; N. Florea et al., 1987*]. În funcţie de rezultatele acestor teste preliminare, se stabileşte metoda de analiză cea mai adecvată şi cantitatea de

Scanned with OKEN Scanner

sol luată în lucru [*tabelul 6*]. Aceste teste trebuie făcute cu mare atenţie, iar interpretarea observaţiilor trebuie realizată cu prudenţă deoarece stabilitatea, respectiv solubilitatea carbonaţilor în soluţii acide [*tabelul 5; figurile 1-2*] depind foarte mult de natura şi formele de ocurenţă ale acestora în soluri.

II.4. Determinarea carbonaţilor prin metode instrumentale

Diversificarea problematicii şi obiectivelor din domeniul Ştiinţei solului a impus realizarea unor mutaţii majore şi în ceea ce priveşte metodologiile de analiză. În contextul actual, sintagma „analiza carbonaţilor din soluri" nu mai defineşte doar determinarea conţinutului de carbonaţi alcalino-pământoşi şi a conţinutului de carbonat de calciu activ, ci un ansamblu de principii şi metodologii referitoare la determinarea cantitativă a tuturor carbonaţilor (inclusiv a formelor lor de ocurenţă), determinarea compoziţiei chimice a fiecărui compus carbonatic (cu privire specială asupra conţinuturilor de elemente minore şi urmă), estimarea modurilor specifice de asociere a carbonaţilor cu alte componente chimico-mineralogice ale solurilor, relaţiile particulare de echilibru ale carbonaţilor în raport cu condiţiile fizico-chimice şi compoziţia chimico-mineralogică a diferitelor categorii de soluri etc. Dacă acum 20-25 de ani aceste probleme erau privite ca „aspecte exotice" fără prea mare importanţă practică, în ultimii ani în domeniul Ştiinţei solului aceste „aspecte exotice" şi-au dovedit deopotrivă importanţa şi utilitatea. Astfel de date analitice oferă informaţii mai exacte şi mai detaliate pentru interpretarea proceselor pedogenetice, diagnosticarea şi diferenţierea solurilor, stabilirea calităţii agrochimice sau a gradului de degradare a solurilor, estimarea tendinţelor de evoluţie a proceselor pedogenetice şi a condiţiilor fizico-chimice din soluri sub influenţa schimbărilor climatice majore şi a factorilor antropici etc [*R. Gill, 1997; C. Rusu et al., 2018; D. Bulgariu et al., 2014; 2018*].

Abordările actuale referitoare la metodologiile de analiză a carbonaţilor din soluri vizează, în principiu, două aspecte majore: (i) reevaluarea metodelor existente şi elaborarea unor noi procedee şi variante de analiză concordante cu cerinţelor actuale; (ii) dezvoltarea unor noi metode de analiză cu performanţe analitice superioare celor existente, capabile să realizeze, atât analiza integrală (determinarea conţinutului total), cât şi analiza diferenţială (determinarea tipurilor şi varietăţilor, a formelor de ocurenţă şi a modurilor de asociere etc.) a carbonaţilor din soluri etc.

Dat fiind limitările intrinseci ale metodelor uzuale de determinare a carbonaţilor (gravimetrice, titrimetrice şi gaz-volumetrice), cele mai multe modificări aduse acestora au fost doar de ordin procedural, cu scopul de a diminua efectele diferitelor surse de erori asupra rezultatelor analitice, extinderea domeniilor de aplicabilitate a procedeelor de analiză, optimizarea metodologiilor de lucru etc. [*D. Bulgariu et al., 2014.a,b; 2018*]. Notabile în acest sens sunt rezultatele studiilor referitoare la introducerea unor noi

Scanned with OKEN Scanner

materiale cu selectivitate ridicată pentru reţinerea CO_2 în cazul procedeelor gravimetrice, utilizarea de senzori potenţiometrici sau ion-selectivi pentru indicarea punctului de echivalenţă în cazul procedeelor titrimetrice, respectiv introducerea unor dispozitive de măsurare automată a CO_2 degajat în cazul procedeelor gaz-volumetrice [*L.T. West et al., 1988; A.T. Crompton, 1996; S. Yang et al., 2014*]. De menţionat sunt şi rezultatele studiilor referitoare la optimizarea condiţiilor de lucru în vederea măririi selectivităţii unor procese chimice care stau la baza procedeelor uzuale de analiză a carbonaţilor, diminuarea interferenţelor şi a unor surse de erori la efectuarea măsurătorilor etc. [*W.C. Dahnke şi R.A. Olsen, 1990; R.A. Mayers, 2010*].

În ultimii 10-15 ani optica în domeniul metodologiilor de analiză a fost orientată prioritar spre dezvoltarea unor metode instrumentale de analiză a carbonaţilor din soluri, metode cu performanţe şi potenţial aplicativ superioare procedeelor analitice curente. Rezultate bune au fost obţinute prin dezvoltarea unor metode spectrometrice (spectrometrie de absorbţie în infraroşu, spectrometrie Raman, spectrometrie de absorbţie moleculară în UV-VIS sau de fluorescenţă moleculară) [*J.L. White şi C.B. Roth, 1986; R.A. Viscarra-Rossel et al., 2006; M. Tatzber et al., 2007; Z. Xing et al., 2016*], cromatografice [*A.T. Crompton, 1996; R.A. Mayers, 2010*], de difracţie cu raze X [*L.D. Whitting şi W.R. Allardice, 1996*], analize termice diferenţiale [*C. Siewert, 2004*], microscopie optică şi electronică [*E.A. Fitzpatrick, 1993*] etc. Toate aceste metode sunt, de cele mai multe ori, dublate de metode modelare teoretică, astfel că rezultatele obţinute pot relaţionate mult mai sigur cu procesele pedogenetice şi echilibrele chimico-mineralogice din soluri [*C. Jiménez-López et al., 2001; C.W. Chang et al., 2001; 2005*]. Cu toate acestea, noile metode de analiză a carbonaţilor sunt introduse foarte greu în „metodologiile oficiale" de analiză a solurilor din mai multe ţări ale lumii (evident, printre care şi România) [*D. Bulgariu et al., 2014; 2018*].

Metodele de analiză prin spectrometrie de absorbţie moleculară în infraroşu (IR) se numără printre metodele instrumentale moderne cu cel mai ridicat potenţial aplicativ în analiza solurilor, dat fiind relevanţa analitică a rezultatelor, simplitatea procedeului de lucru, rapiditatea şi adaptabilitatea acestora la soluri cu compoziţii chimico-mineralogice foarte variate. Aceste metode pot fi utilizate, atât în scop calitativ, dar mai ales în scop cantitativ, la analiza celor mai mulţi componenţi chimico-mineralogici din soluri (materia organică, carbonaţi, săruri solubile, fosfaţi, oxizi şi oxihidroxizi de fier, aluminiu sau siliciu, unele minerale argiloase, sulfuri etc.) [*P.F. McMillan şi A.M. Hofmeister, 1988; C.W. Chang et al., 2001; 2005; F.B. Reig et al., 2002; R.A. Viscarra-Rossel et al., 2006; M. Tatzber et al., 2007*].

În cazul amestecurilor multicomponente (probe cu matrici complexe), cum este şi cazul solurilor, tehnicile obişnuite („tradiţionale") de analiză prin spectrometrie de IR nu conduc la rezultate acceptabile nici măcar în cazul analizelor calitative. Pentru astfel de probe, în spectrele de IR apar frecvent:

Scanned with OKEN Scanner

(i) suprapuneri ale benzilor principale de absorbţie (benzile de diagnostic), cu sau fără combinarea acestora, a doi sau mai mulţi componenţi coprezenţi în probă, optic activi în acelaşi domeniu al radiaţiilor IR; (ii) distorsionări (sau atenuări) ale benzilor principale de absorbţie ale componenţilor minori (prezenţi în cantităţi mici) provocate de componenţii majori ai probelor sau de interacţiunile reciproce dintre componenţii probelor [*R.A. Mayers, 2010*]. În aceste condiţii, este foarte dificil (uneori chiar imposibil) de atribuit raţional benzile de absorbţie din spectre anumitor fragmente moleculare sau anumitor compuşi din proba analizată. În consecinţă, analiza calitativă a solurilor are un grad ridicat de imprecizie şi o reproductibilitate redusă, iar analiza cantitativă este practic imposibil de realizat prin procedeele obişnuite [*C.A. Roberts et al., 2004; S.J. Parikh et al., 2014; A.A. Scarlat et al., 2017*].

Pentru rezolvarea acceptabilă, din punct de vedere analitic, a problemei analizei prin spectrometrie de IR a probelor cu matrici complexe, au fost dezvoltate două procedee de lucru cu domenii de aplicabilitate relativ largi:

(**1**) *Procedeul deconvoluţiei spectrelor de IR* (în general, a spectrelor optice) – reprezintă mai curând o metodă matematică de prelucrare a spectrelor decât o tehnică analitică propriu-zisă. În cadrul acestui procedeu, probele de analizat sunt prelucrate după tehnicile „tradiţionale" şi se înregistrează spectrul „integral" al probei (spectru care conţine benzile de absorbţie în IR ale tuturor componenţilor din probă) prin utilizarea KBr ca referinţă. Ulterior, spectrul de IR obţinut este prelucrat cu ajutorul unor programe specializate, acesta fiind „descompus" în benzi individuale de absorbţie care apoi sunt atribuite raţional anumitor componenţi din proba analizată (sau unor fragmente moleculare din structura acestora) prin comparare cu datele spectrale din bazele de date. Benzile de absorbţie astfel selecţionate sunt „recompuse", în final obţinându-se „spectrul filtrat" al probei analizate. Acest spectru include numai benzile de absorbţie ale componenţilor din probă pentru care probabilitatea de identificare este de minim 90 % [*M.Y. Zou şi R. Unbehauen, 1995*]. Acest procedeu, deşi este unul expeditiv şi conduce la rezultate cu relevanţă analitică acceptabilă, prezintă două inconveniente: (i) programele utilizate pentru prelucrarea spectrelor şi bazele de date nu sunt foarte uşor accesibile; (ii) în cazul probelor cu matrici complexe în care componenţii interacţionează între ei, regăsindu-se ca asociaţii relativ independente (cazul probelor de sol, sedimente etc.), incertitudinea care grevează rezultatele analitice este relativ mare (de multe ori inacceptabilă din punct de vedere analitic).

(**2**) *Procedeul adaosului de matrice în blanc* – a fost dezvoltat în special pentru analiza cantitativă a probelor multicomponente cu matrici complexe (soluri, sedimente, aluviuni, minereuri etc.) [*D. Bulgariu, 2005*]. În cadrul acestui procedeu, probele de analizat sunt pregătite după tehnicile „tradiţionale", însă pentru înregistrarea spectrelor se utilizează ca referinţă un amestec de KBr şi o „matrice" care conţine toţi componenţii probei de analizat

Scanned with OKEN Scanner

mai puţin componentul vizat de analiză. Prin utilizarea unei astfel de referinţe, spectrul de IR obţinut va conţine numai benzile de absorbţie ale componentului vizat de analiză. Matricea utilizată ca referinţă se poate obţine din proba de analizat din care se elimină, printr-un procedeu convenabil, componentul care urmează a fi analizat. Acest procedeu poate fi utilizat atât în scop calitativ, dar mai ales în analizele cantitative, rezultatele obţinute având o precizie ridicată (probabilitatea de decelare, chiar în cazul componenţilor minori din probe, fiind > 95 %) şi o reproductibilitate bună [*D. Bulgariu, 2005; A.A. Scarlat et al., 2017*]. Principalul dezavantaj al acestui procedeu îl constituie obţinerea matricei de referinţă, respectiv necesitatea de a utiliza referinţe cu matrici diferite pentru fiecare dintre componenţii probei analizate (ceea ce presupune o metodologie de lucru ceva mai complexă).

În acest context, prezentul studiu a avut ca obiectiv principal dezvoltarea procedeului adaosului de matrice în blanc pentru determinarea carbonaţilor din soluri, respectiv stabilirea parametrilor de relevanţă analitică şi a limitelor de aplicabilitate ale acestui procedeu, comparativ cu procedeele volumetrice şi gaz-volumetrice. În plus, studiul nostru a mai avut în vedere: (i) reexaminarea (din punct de vedere analitic şi pedogeochimic) metodelor curente de dozare a carbonaţilor din soluri; (ii) stabilirea unor criterii funcţionale de relaţionare a datelor analitice, referitoare la carbonaţii din soluri, obţinute prin procedee diferite.

III. MATERIALE ŞI METODE

III.1. Probele de sol

Pentru realizarea studiilor s-au utilizat 31 probe de sol, diferite din punct de vedere pedogenetic, al compoziţiei chimico-mineralogice şi domeniului de utilizare [*tabelul 7*]. Probele de sol au fost uscate la aer şi apoi la etuvă (6 ore la 105°C, în atmosferă normală), apoi au fost eliminate din acestea materialele vegetale nedescompuse, artefactele şi scheletul solului (ultimele două fiind prelucrate şi analizate separat). Ulterior probele de sol au fost mărunţite (mojarare în mojar de agat) până la o granulaţie de 0,5-0,2 mm.

Preliminar determinării carbonaţilor, pentru probele de sol utilizate la realizarea studiilor au fost determinaţi următorii indicatori: (i) conţinutul de humus (*metoda Walkley şi Black*, modificată după *Gogoaşă*) [*Gh. Obrejanu et al., 1964*]; (ii) conţinutul total de săruri solubile (metoda potenţiometrică, în suspensie apoasă, raport de amestecare sol / apă distilată: 1/2,5; timp de contact 60 minute; granulaţia probei de sol 0,5-0,2 mm) [*Z. Borlan şi C. Răuţă, 1981*]; (iii) pH-ul în suspensie apoasă (metoda potenţiometrică, raport de amestecare sol / apă distilată: 1/2,5; timp de contact 60 minute; granulaţia probei de sol 0,5-0,2 mm) [*R. Lăcătuşu et al., 2017*]. Rezultatele analizelor sunt prezentate în tabelul 7.

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 7. Probele de sol utilizate la realizarea studiilor.

Nr.	Detalii probe de sol	Humus %	CTSS mg/100 g	pH_{H_2O}
AS.1	Aluviosol proxicalcaric. Orizontul Ao (15-41 cm). Terasa Prutului (Iaşi). Păşune	2,27	209,43	8,23
AS.2	Aluviosol proxicalcaric. Orizontul Ck (56-98 cm). Terasa Prutului (Iaşi). Păşune	1,21	265,07	8,11
CZ.1	Cernoziom cambic-litic. Orizontul AB+R (29-44 cm). Dumbrava Roşie (Neamţ). Păşune	1,75	129,63	6,87
CZ.2	Cernoziom cambic-litic. Orizontul Cca (44-68 cm). Dumbrava Roşie (Neamţ). Păşune	1,09	163,47	7,47
CZ.3	Cernoziom cambic. Orizontul ABv (34-50 cm). Heleşteni-Movileni (Iaşi). Arabil	2,41	49,10	7,05
CZ.4	Cernoziom cambic. Orizontul BCk (50-65 cm). Heleşteni-Movileni (Iaşi). Arabil	0,73	72,18	7,63
CZ.5	Cernoziom cambic. Orizontul Cca1 (65-74 cm). Heleşteni-Movileni (Iaşi). Arabil	0,15	67,37	7,90
FZ.1	Faeoziom cambic-greic. Orizontul Bv2 (75-100 cm). Ţifeşti (Vrancea). Arabil	0,55	193,69	7,26
FZ.2	Faeoziom cambic-greic. Orizontul Cca1 (130-140 cm). Ţifeşti (Vrancea). Arabil	0,10	129,27	8,31
FZ.3	Faeoziom cambic. Orizontul BCk (130-140 cm). Heleşteni (Iaşi). Arabil	-	63,97	7,59
FZ.4	Faeoziom cambic. Orizontul Ck (140-155 cm). Heleşteni (Iaşi). Arabil	-	60,83	7,87
RZ.1	Rendzină cambică scheletică. Orizontul Am (6-15 cm). Bicaz Chei (Neamţ). Pădure	9,03	333,97	6,72
RZ.2	Rendzină cambică scheletică. Orizontul AB (15-26 cm). Bicaz Chei Neamţ). Pădure	4,47	328,55	7,10
RZ.3	Rendzină cambică scheletică. Orizontul Bv2+R (45-60 cm). Bicaz Chei (Neamţ). Pădure	1,19	370,08	7,23
EC.1	Eutricambosol scheletic. Orizontul AB (19-30 cm). Lacu Roşu (Neamţ). Pajişte	5,25	223,75	7,95
EC.1	Eutricambosol scheletic. Orizontul Bv2+R (45-54 cm). Lacu Roşu (Neamţ). Pajişte	2,14	330,81	7,58
EL.1	Preluvosol stagnic. Orizontul Ckw (110-125 cm). Bicaz Chei (Neamţ). Pjişte montană	-	241,18	7,21
EL.2	Preluvosol tipic. Orizontul AB (32-42 cm). Stânceşti (Botoşani). Arabil	0,71	22,76	7,48
EL.3	Preluvosol tipic. Orizontul Bt1 (42-53 cm). Stânceşti (Botoşani). Arabil	0,55	23,65	7,77
EL.4	Preluvosol tipic. Orizontul BCk (82-93 cm). Stânceşti (Botoşani). Arabil	-	50,00	7,90
EL.5	Preluvosol tipic. Orizontul Cca2 (125-150 cm). Stânceşti (Botoşani). Arabil	-	52,37	8,05
PE.1	Pelosol argic-stagnic. Orizontul BCkz (130-150 cm). Vidra (Vrancea). Arabil	0,28	255,91	8,21
PE.2	Pelosol argic-stagnic. Orizontul Ck (150-170 cm). Vidra (Vrancea). Arabil	-	217,03	8,53
TB.1	Histosol sapric. Orizontul Tpk (0-22 cm). Depresiunea Ciuc. Arabil	47,63	181,53	7,85
TB.2	Histosol sapric. Orizontul GTk (110-135 cm). Depresiunea Ciuc. Arabil	8,02	109,86	7,49
AN.1	Antrosol hortic calcaric calcic. Orizontul Amp (0-24 cm). Cotnari (Iaşi). Viţă de vie	2,15	131,44	8,04
AN.2	Antrosol hortic calcaric calcic. Orizontul Bvk (52-62 cm). Cotnari (Iaşi). Viţă de vie	0,49	110,61	8,71
AN.3	Antrosol hortic. Orizontul BCk (150-160 cm). Odobeşti (Vrancea). Arabil (fost viticol)	0,11	202,16	7,35
TT.1	Tehnosol urbic poluat. Adâncimea: 0-22 cm. Iaşi, Triaj CFR Socola	0,21	611,39	6,44
TT.2	Tehnosol urbic-copertic poluat. Adâncimea: 0-36 cm. Iaşi. Platformă industrială	2,65	505,08	7,87
TT.3	Tehnosol urbic. Adâncimea: 27-41 cm. Iaşi. Spaţiu verde	0,08	427,14	8,03

III.2. Determinarea carbonaţilor prin metoda gaz-volumetrică

Pentru determinarea carbonaţilor din probele de sol prin metoda gaz-volumetrică, s-a utilizat un calcimetru Bernard care a fost etalonat cu $CaCO_3$ p.a. Factorul de corecţie a rezultatelor a fost calculat cu relaţia:

$$f = \frac{[g]CaCO_3 \times T}{1{,}22 \times V_{CO_2}} \qquad (5)$$

în care: f – factorul de corecţie pentru măsurătorile la calcimetrul Bernard; [g] $CaCO_3$ – cantitatea de $CaCO_3$ cântărită; T[K] – temperatura la care s-au realizat măsurătorile; V_{CO_2} [cm^3] – volumul de dioxid de carbon măsurat la calcimetru la temperatura de lucru T[K].

Pentru determinarea carbonaţilor au fost cântărite probe de sol de 1-2 grame care au fost tratate cu 5 mL HCl 4 N, experimental măsurându-se volumul de dioxid de carbon degajat. Pentru calculul conţinutului procentual a carbonaţilor în probele de sol s-a utilizat următoarea relaţie:

$$[\%]CaCO_3 = f \times \frac{1{,}22 \times V_{CO_2}}{T \times [g]\ proba\ de\ sol} \times \left(100 + [\%]H_2O\right) \qquad (6)$$

în care: [%] $CaCO_3$ - conţinutul procentual (grame $CaCO_3$ în 100 grame sol uscat la 110°C) de carbonaţi (alcalini şi alcalino-pământoşi) din proba de sol; f – factorul de corecţie (estimat din date experimentale cu relaţia 5); V_{CO_2} [cm^3] – volumul de dioxid de carbon măsurat la calcimetru la temperatura de lucru T[K]; T[K] – temperatura la care s-a realizat măsurătoarea: T[K] = 273,15 + T[°C]; [g] probă de sol – cantitatea de sol luată în lucru; [%] H_2O – umiditatea probelor de sol.

III.3. Determinarea carbonaţilor prin metoda volumetrică

Pentru determinarea carbonaţilor prin metoda volumetrică s-a procedat la descompunerea acestora prin tratarea probelor de sol cu HCl 4 N, captarea dioxidului de carbon rezultat într-o soluţie de hidroxid de bariu şi titrarea pH-metrică a excesului de hidroxid de bariu cu soluţie de acid oxalic. Instalaţia utilizată la realizarea determinărilor este prezentată în figura 3.

Pentru realizarea determinărilor s-au cântărit 1-2 grame de sol (pregătit după specificaţiile din paragraful anterior) care au fost introduse cantitativ în balonul (1). În balonul (5) s-au introdus 25 mL (exact măsuraţi) de soluţie de hidroxid de bariu (7,5 grame $Ba(OH)_2$ / 1000 mL apă bidistilată), iar în pâlnia (2) s-au introdus 10 mL HCl 4 N. Pentru purificarea dioxidului de carbon (eliminarea vaporilor de apă şi a altor gaze care ar putea fi generate la tratarea probei de sol cu HCl 4 N), între balonul (1) şi balonul (5) au fost intercalate două vase de spălare, unul cu acid sulfuric concentrat (vasul 3) şi unul cu clorură de calciu sicuum granulată saturată cu dioxid de carbon (vasul

Scanned with OKEN Scanner

4). La ieşirea din instalaţia de lucru (după robinetul 7) s-a montat un vas de adsorbţie cu calce sodată (vasul 10). Asamblarea etanşă a instalaţiei de lucru s-a realizat prin şlifuri (unse cu vaselină siliconică) şi tuburi din cauciuc siliconic.

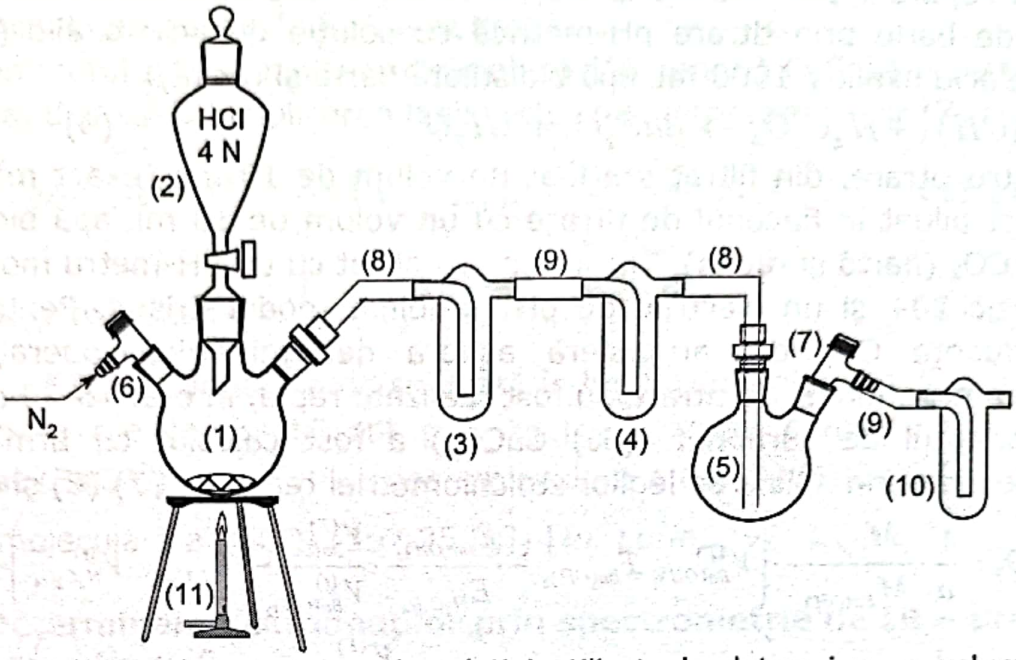


Figura 3. Schema de principiu a instalaţiei utilizate la determinarea volumetrică şi gravimetrică a carbonaţilor din soluri. Notaţii: (1)–balon (sticlă Pyrex) cu trei gâturi prevăzute cu şlifuri; (2)–pâlnie gradată cu robinet şi şlif; (3)–vas de spălare cu acid sulfuric concentrat; (4)–vas de spălare cu clorură de calciu sicuum saturată în dioxid de carbon; (5)–balon cu soluţie de hidroxid de bariu pentru captarea dioxidului de carbon; (6), (7)–robinete cu şlifuri; (8)–tuburi de cauciuc siliconic; (9)–tuburi din sticlă; (10)–vas cu calce sodată; (11)–sură de încălzire (bec de gaz sau plită electrică).

După asamblare s-a trecut prin instalaţie, cca 10 minute, un curent de azot cu debit constant obţinut prin reglarea robinetului (6), astfel încât în vasul de spălare cu acid sulfuric (vasul 3) să apară 4-5 bule de gaz pe secundă. După eliminarea aerului din instalaţia de lucru, a fost închis robinetul (6), iar din pâlnia (2) a fost adus, în balonul (1) cu proba de sol, 5 mL HCl 4 N. După încetarea efervescenţei, balonul (1) s-a încălzit uşor (până la maxim 80-90°C) cca 5 minute, fără a se aduce la fierbere conţinutul acestuia, apoi instalaţia a fost lăsată în repaus cca 30-40 minute.

Dioxidul de carbon, generat la tratarea probei de sol cu HCl 4 N în balonul (1), a fost purificat la trecerea prin vasele (3) şi (4) şi captat în soluţia de hidroxid de bariu din balonul (5) sub formă de carbonat de bariu:

$$MCO_{3(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow MCl_{2(aq)} + H_2O + CO_{2(g)} \quad (7)$$

$$CO_{2(g)} + Ba(OH)_{2(aq)} \rightarrow BaCO_{3(s)} + H_2O \quad (8)$$

După terminarea reacţiilor, conţinutul amestecului din balonul (5) a fost separat prin filtrare la vid. Precipitatul de $BaCO_3$ a fost colectat şi prelucrat pentru determinarea gravimetrică directă a carbonaţilor din proba de sol

(detalii în *paragraful III.4*), iar filtratul a fost colectat şi prelucrat pentru determinarea volumetrică (titrimetrică) indirectă a acestora.

Pentru determinarea titrimetrică indirectă a carbonaţilor din proba de sol, după separare prin filtrare la vid, în filtrat a fost determinat excesul de hidroxid de bariu prin titrare pH-metrică cu soluţie de acid oxalic (2,8644 grame de acid oxalic / 1000 mL apă bidistilată fiartă şi răcită):

$$Ba(OH)_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow BaC_2O_4 + 2H_2O \qquad (9)$$

Pentru titrare, din filtrat s-a luat un volum de 10 mL (exact măsuraţi) care a fost diluat în flaconul de titrare cu un volum de 10 mL apă bidistilată liberă de CO_2 (fiartă şi răcită). Titrarea s-a realizat cu un pH-metru model pH-Meter Basic 20+ şi un electrod de pH combinat model Crison. Pentru a se evita influenţa CO_2 din atmosferă asupra determinărilor, operaţiile de pregătire a filtratului şi de titrare au fost realizate rapid, în cca. 15-20 minute.

Conţinutul de carbonat ([%] $CaCO_3$) a fost calculat cu următoarea relaţie, dedusă prin aplicarea legilor stoichiometriei reacţiilor (7) (8) şi (9):

$$[\%]\ CaCO_3 = \frac{1}{a} \cdot \frac{M_{CaCO_3}}{M_{Ba(OH)_2}} \cdot \left(V^{(T)}_{Ba(OH)_2} . T_{Ba(OH)_2} - \frac{E_{Ba(OH)_2}}{E_{H_2C_2O_4}} \cdot \frac{V^{(T)}_{Ba(OH)_2}}{V^{(t)}_{Ba(OH)_2}} \cdot T_{H_2C_2O_4} \cdot V^{(t)}_{H_2C_2O_4} \right) \cdot 100$$

$$[\%]\ CaCO_3 = \frac{1}{a} \cdot 58{,}4126 \cdot \left(V^{(T)}_{Ba(OH)_2} . T_{Ba(OH)_2} - 1{,}0137 \cdot \frac{V^{(T)}_{Ba(OH)_2}}{V^{(t)}_{Ba(OH)_2}} \cdot T_{H_2C_2O_4} \cdot V^{(t)}_{H_2C_2O_4} \right) \qquad (10)$$

în care: „a" [g] – cantitatea de sol luată în lucru (din balonul 1 – *figura 3*); M_{CaCO_3} - masa moleculară a $CaCO_3$ (100,09 [g]) [*Iu. Lurie, 1970*]; $M_{Ba(OH)_2}$ – masa moleculară a $Ba(OH)_2$ (171,35 [g]) [*Iu. Lurie, 1970*]; $E_{Ba(OH)_2}$ - echivalentul-gram al $Ba(OH)_2$ (85,675 [g]); $E_{H_2C_2O_4}$ - echivalentul-gram al acidului oxalic (45,018 [g]); $V^{(T)}_{Ba(OH)_2}$ [cm^3] – volumul total de soluţie de $Ba(OH)_2$ utilizată la captarea dioxidului de carbon (din balonul 5 – *figura 3*); $V^{(t)}_{Ba(OH)_2}$ [cm^3] – volumul de soluţie de $Ba(OH)_2$ utilizat la titrarea cu acid oxalic; $V^{(t)}_{H_2C_2O_4}$ [cm^3] – volumul de soluţie de acid oxalic utilizat la titrarea a $V^{(t)}_{Ba(OH)_2}$ cm^3 soluţie de $Ba(OH)_2$; $T_{Ba(OH)_2}$ [g/cm_3] – titrul soluţiei de $Ba(OH)_2$ utilizată la captarea dioxidului de carbon; $T_{H_2C_2O_4}$ [g/cm_3] – titrul soluţiei de acid oxalic utilizată la titrarea excesului de $Ba(OH)_2$.

III.4. Determinarea carbonaţilor prin metoda gravimetrică

Pentru determinarea directă, a carbonaţilor prin metoda gravimetrică directă se utilizează aceeaşi instalaţie de lucru [*figura 3*] şi acelaşi procedeu de lucru ca la determinarea volumetrică [*v. paragraful III.3*]. După terminarea reacţiilor, precipitatul de $BaCO_3$ din balonul (5) a fost separat prin

Scanned with OKEN Scanner

filtrare la vid în creuzet filtrat de tip G4 (curăţat foarte bine şi tarat în prealabil). După spălarea precipitatului (5 x 5 mL apă bidistilată liberă de CO_2) acesta a fost calcinat în cuptor electric la 600-650°C timp de 6 ore. După răcirea creuzetului cu precipitat, acesta a fost cântărit la balanţa analitică şi s-a determinat cantitatea de $BaCO_3$ obţinută.

Conţinutul de carbonat (exprimat ca [%, grav.] $CaCO_3$) a fost calculat cu relaţia, dedusă prin aplicarea legilor stoichiometriei reacţiilor (7) şi (8):

$$[\%, grav.]\ CaCO_3 = \frac{1}{a} \times (X_2 - X_1) \times \frac{M_{CaCO_3}}{M_{BaCO_3}} \times 100 \qquad (11.a)$$

$$[\%, grav.]\ CaCO_3 = \frac{1}{a} \times (X_2 - X_1) \times 50{,}72 \times 100 \qquad (11.b)$$

în care: „a" [g] – cantitatea de sol luată în lucru (din balonul 1 – *figura 3*); X_1 [g] – masa creuzetului filtrant gol; X_2 [g] – masa creuzetului filtrant cu precipitat ($BaCO_3$); M_{CaCO_3} - masa moleculară a $CaCO_3$ (100,09 [g]); M_{BaCO_3} - masa moleculară a $BaCO_3$ (197,35 [g]) [*Iu. Lurie, 1970*].

III.5. Determinarea carbonaţilor prin spectrometrie de IR – procedeul „tradiţional"

Procedeul „tradiţional" de analiză în infraroşu presupune pastilarea probei de sol într-o matrice de halogenură alcalină (uzual KBr), înregistrarea spectrelor de absorbţie în IR utilizând ca referinţă (blanc) KBr, prelucrarea şi interpretarea spectrelor obţinute în raport cu spectrele de referinţă ale carbonaţilor sau datele spectrometrice din bazele de date sau monografii. În această variantă de lucru nu se poate realiza decât cel mult o analiză calitativă a carbonaţilor din soluri.

Pentru realizarea analizelor, probele de sol au fost mărunţite până la o granulaţie < 2µm, prin măcinare în moară cu bile de agat în prezenţa alcoolului etilic absolut (pentru a preîntâmpina încălzirea şi / sau aglutinarea probei de sol mărunţite). Pastilele (utilizate la înregistrarea spectrelor de IR) au fost obţinute prin presarea (cu o presă din oţel, la 10 tf/cm^2 sub vid) a unui amestec de probă de sol şi KBr în raport de 1 : 100. Înregistrarea spectrelor s-a realizat automat (la umiditate < 10 %) cu un spectrometru model FT-IR Bruker Vertex 7.0, în domeniu spectral 350–4000 cm^{-1} cu o rezoluţie spectrală de 2 cm^{-1}, utilizând ca referinţă KBr.

III.6. Determinarea carbonaţilor prin spectrometrie de IR – procedeul „adaosului de matrice în blanc"

Procedeul „adaosului de matrice în blanc", dezvoltat de noi, diferă de procedeul „tradiţional" prin faptul că la înregistrarea spectrelor de IR în calitate de referinţă (blanc) nu se utilizează KBr ci un amestec, în raport de 1

Scanned with OKEN Scanner

: 100, dintr-o matrice obţinută din proba de sol analizată (conţine toţi componenţii chimico-mineralogici ai probei de sol, mai puţin carbonaţii) şi KBr. Pregătirea probei de sol, obţinerea pastilelor, înregistrarea şi prelucrarea spectrelor de IR, s-a realizat în acelaşi mod ca în cazul procedeului tradiţional, singurele operaţii în plus fiind cele referitoare la etalonarea metodei, obţinerea matricelor pentru referinţe şi analiza cantitativă a carbonaţilor.

Matricele utilizate ca referinţă la înregistrarea spectrelor de IR au fost obţinute prin tratarea probelor de sol (cca. 1 gram) cu HCl 4 N (5 mL). Prin acest tratament, cea mai mare parte a carbonaţilor din probele de sol sunt descompuşi, astfel încât în reziduurile rămase vor fi prezenţi doar ceilalţi componenţi chimico-mineralogici ai probelor de sol, mai puţin carbonaţii. După evaporarea apei, reziduurile au fost uscate la etuvă (105°C, 4 ore în atmosferă normală) şi dispersate prin mojarare în mojar de agat sub alcool etilic absolut. Materialele astfel obţinute au fost utilizate ca matrici la prepararea referinţelor pentru înregistrarea spectrelor de IR. Referinţele au fost preparate prin amestecarea de matrice şi KBr în rapoarte de masă de 1 : 100, urmată de pastilare [*A.A. Scarlat et al., 2017*].

Pentru etalonarea metodei, s-a preparat o serie 10 amestecuri etalon (cu concentraţii cuprinse în intervalul 0–25 % carbonat) prin diluţia în fază solidă (KBr) a unor cantităţi precis cântărite de $CaCO_3$ (de puritate spectrală). După pastilare, pentru fiecare dintre amestecurile etalon obţinute au fost înregistrate spectrele de IR. Dreptele de etalonare (care redau dependenţa dintre absorbanţa în IR a etaloanelor şi concentraţiile de carbonat ale acestora) au fost obţinute pentru trei dintre benzile principale de diagnostic ale carbonaţilor (*v. paragraful III.7*).

Din spectrele de absorbţie în IR obţinute pentru probele de sol, utilizând ca referinţă amestecul de „matrice" şi KBr, s-au determinat absorbanţele (sau transmitanţele) pentru cele trei benzi de diagnostic selecţionate, corespunzătoare carbonaţilor din probele de sol [*tabelul 8*]. Prin înlocuirea acestor valori în ecuaţiile dreptelor de etalonare [*tabelul 8*; *figura 8*] se obţin concentraţiile în carbonat ale probelor de sol analizate.

III.7. Prelucrarea şi interpretarea datelor

Spectrele de IR obţinute au fost prelucrate cu software Opus 6.5 şi ACDLab.Spec 5.25 şi interpretate în raport cu spectrele materialelor de referinţă din bazele de date accesibile on-line şi alte date existente în literatura de specialitate.

Pentru analiza calitativă (identificarea carbonaţilor) s-au utilizat benzile de absorbţie din două domenii spectrale: (**i**) domeniul cuprins între 4000–1500 cm^{-1} (domeniul frecvenţelor de grup) – în care apar benzile de absorbţie caracteristice pentru majoritatea grupărilor funcţionale; (**ii**) domeniul cuprins între 1500–400 cm^{-1} (domeniul amprentei spectrale) – este o regiune foarte

Scanned with OKEN Scanner

complexă a spectrelor de IR în care apar majoritatea benzilor de absorbţie corespunzătoare vibraţiilor de întindere ale legăturilor simple şi vibraţiilor de deformare ale sistemelor poliatomice (vibraţiile de schelet ale moleculei) [*J.A. Dean, 1995; N.V. Vagenas et al., 2003; M. Tatzber et al., 2007; R.A. Mayers, 2010; D. Bulgariu, 2014.c*].

Tabelul 8. Domeniile de vibraţii caracteristice pentru câteva minerale din grupa carbonaţilor utilizate la realizarea studiilor experimentale [după *N. Anastasiu, 1974; N. Iorga, 1985; L. Matei et al., 1986*].

Denumire	Formula	Domenii de absorbţie caracteristice [cm^{-1}]
Calcit	$CaCO_3$	352; **710-713**; **873-881**; **1410-1435**; 1792-1812
Aragonit	$CaCO_3$	673-703; **710-715**; **845-860**; **1470-1493**; 1770-1803
Vaterit	$CaCO_3$	330; **710**; 740-750; **870-880**; **1420-1450**; 1790
Magnezit	$MgCO_3$	725-730; **745-752**; **875-900**; **1450-1478**; 1800-1823
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	370; 667; **725-730**; 785; **847-873**; **879-896**; 1035; **1430-1450**; **1480**; 1810-1818
Siderit	$FeCO_3$	720; **737-740**; **862-873**; **1415-1438**; 1800-1820
Ankerit	$CaFe(CO_3)_2$	**726**; **877**; **1450**; 1825; 2530
Stronţianit	$SrCO_3$	**330**; 695-703; **705-711**; **843-847**; 858-867; **1455-1496**; 1760-1770
Witherit	$BaCO_3$	685-695; **720**; 834-845; **850-864**; 1040-1065; **1435-1455**; 1740-1770
Rodocrozit	$MnCO_3$	667; **723-728**; 837; **865-870**; **1412-1435**; 1790; 1810

Cu bold sunt marcate benzile de diagnostic utilizate la etalonare şi analiza cantitativă.

Pentru analiza cantitativă au fost selecţionate trei dintre benzile de absorbţie (benzile de la 710 cm^{-1}; 875 cm^{-1} şi 1425 cm^{-1}) foarte intense (cu transmitanţa cuprinsă între: 75-100 %) caracteristice în IR (din domeniul amprentei spectrale) pentru carbonaţi – tabelul 8. Corespunzător celor trei benzi de absorbţie selectate pentru determinări, pe baza spectrelor de IR obţinute pentru amestecurile etalon (înregistrate utilizând KBr ca referinţă), au fost trasate dreptele de etalonare [*figura 4*] utilizate în estimările cantitative.

Pentru estimarea relevanţei rezultatelor analitice obţinute prin cele patru metode de determinare a carbonaţilor, din datele experimentale, au fost calculaţi următorii parametri statistici [*D. Bulgariu, 2014.c*]:

(i) Abaterea medie ($\overline{d}$):

$$\overline{d} = \frac{\sum_{i=1}^{n}\left|X_i - \overline{X}\right|}{n} = \frac{\sum_{i=1}^{n} E_{a,i}^2}{n} \qquad (12)$$

în care: X_i – valorile (conţinuturile de carbonat) determinate experimental; n – numărul de determinări experimentale realizate pe aceeaşi probă de sol; E_a – eroarea absolută; $\overline{X}$ - media aritmetică a determinărilor.

(ii) abaterea standard (σ):

Scanned with OKEN Scanner

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i - \overline{X})^2}{n}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} E_{a,i}^2}{n}} \qquad (13)$$

(iii) eroarea medie pătratică a mediilor de selecţie ($S_{\overline{X}}$):

$$S_{\overline{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(X_i - \overline{X}\right)^2}{n(n-1)}} = \frac{s}{\sqrt{n}} \qquad (14)$$

(iv) intervalul de încredere a rezultatelor (C.I.) – a fost estimat pe baza criteriului „t" (Student) cu relaţia:

$$IC = t. \times S_{\overline{X}} = t \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \qquad (15)$$

Pentru calculul parametrilor statistici, au fost realizate 3–5 determinări pe aceeaşi probă sau pe probe paralele, iar pentru rezultatele finale a fost impusă o probabilitate minimă de 95 %.

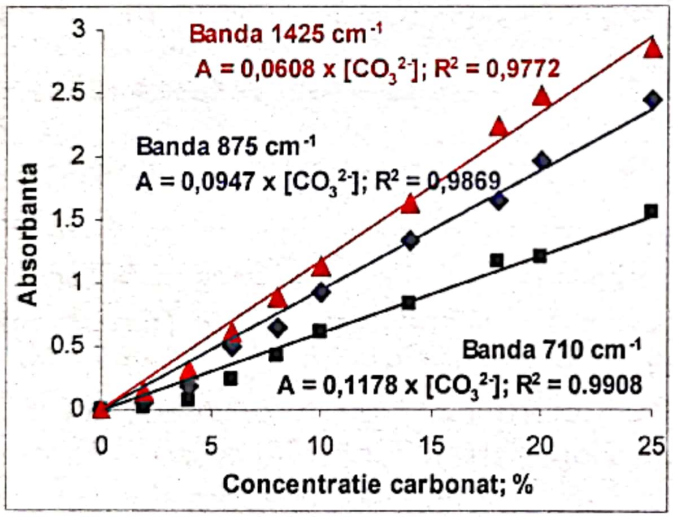


Figura 4. Dreptele de etalonare utilizate la determinarea cantitativă a carbonaţilor din soluri prin spectrometrie de absorbţie în IR (procedeul adaosului de matrice în blanc). A – absorbanţa; $[CO_3^{2-}]$ – concentraţia carbonatului [în %, grav.]

IV. REZULTATE ŞI DISCUŢII

Rezultatele preliminare obţinute la studiul comparativ al metodelor gaz-volumetrice, volumetrice, gravimetrice şi prin spectrometrie de IR (procedeul tradiţional şi procedeul adaosului de matrice în blanc) al carbonaţilor din soluri sunt prezentate în figurile 5-7 şi tabelele 9-14. Comparând spectrele de IR pentru probele de sol din figura 5 cu cele din figurile 6 şi 7 se observă că spectrele de IR obţinute prin procedeul adaosului de matrice în blanc (înregistrate utilizând ca referinţă amestec de matrice şi KBr) sunt mult mai clare, iar benzile de absorbţie caracteristice pentru carbonaţi sunt mult mai bine conturate.

În cazul spectrelor de IR obţinute prin procedeul tradiţional (înregistrarea spectrelor cu referinţă KB) [*figura 5*], benzile de absorbţie ale

Scanned with OKEN Scanner

carbonaţilor sunt (aproape invariant) estompate într-o măsură semnificativă de către benzile de absorbţie ale altor componenţi chimico-mineralogici ai probelor de sol (în special compuşii organici, silicaţii şi aluminosilicaţii, iar într-o măsură ceva mai mică oxizi şi oxihidroxizi de fier, aluminiu şi siliciu, fosfaţi, sulfaţi etc.). Comparând spectrele de IR obţinute prin procedeul tradiţional cu spectrele de referinţă al compuşilor carbonatici [*V.C. Farmer, 1974; J.A. Gadsden, 1975; E.G. Brame Jr. şi J.G. Graselli, 1976-1977; R.A. Mayers, 2010; http://www.ir-spectra.com; http://www.ftir-libraries.com*], se pot desprinde câteva particularităţi ale acestor spectre:

1. Benzile de absorbţie pentru compuşii carbonatici apar, pentru majoritatea tipurilor de soluri, deplasate spre numere de undă mai mari sau mai mici, aceste deplasări fiind cuprinse între ± 65 cm^{-1} (valoarea medie pentru probele de sol analizate – tabelul 7) în raport cu numerele de undă luate ca referinţe [*tabelul 8*]. Deplasările benzilor de absorbţie sunt mai puternice (în medie fiind cuprinse între ± 105 cm^{-1}) în cazul probelor de sol cu conţinuturi relativ mici de carbonaţi (în general < 2,5 %) şi conţinuturi mai mari de materie organică, compuşi în stare amorfă şi săruri solubile (cazul probelor AS.1; CZ.3; RZ.1-3; EC.1; TT.1-2; figura 5*)*.

2. Benzile de absorbţie pentru compuşii carbonatici (întâlniţi cu o anumită frecvenţă în soluri – tabelul 4) prezintă deplasări batocrome (spre numere de undă mai mari) sau hipsocrome (spre numere de undă mai mici), în raport cu frecvenţele standard de vibraţie. Aceste deplasări sunt marcate în spectrele de IR de apariţia unor picuri (distorsiuni) în cadrul benzilor principale de absorbţie. Mărimea picurilor şi gradul de asimetrizare al benzilor de absorbţie depind atât de natura carbonaţilor (tipul, compoziţia chimică, forma de ocurenţă, parageneze etc.), cât şi de compoziţia chimico-mineralogică a solului [*N. Iorga, 1985; F.B. Reig et al., 2002; C.W. Chang et al., 2005; R.A. Mayers, 2010; D. Bulgariu, 2014.c*].

3. Datele prezentate în figurile 5-7, coroborate cu datele similare existente în literatura de specialitate, indică faptul că deplasările spectrale şi asimetrizările benzilor de absorbţie în IR caracteristice ale carbonaţilor sunt mai pronunţate în cazul solurilor cu conţinuturi mai mari de materie organică (în general > 4 %) şi săruri solubile (în general > 250 mg / 100 g sol). Aceste efecte se manifestă frecvent în cazul solurilor cu conţinuturi relativ mici de carbonaţi (în general < 2,5 %) şi a celora în care carbonaţii sunt prezenţi cu o pondere importantă (în general > 10 % din conţinutul total de carbonaţi) sub forme amorfe. În literatura de specialitate sunt prezentate diverse interpretări ale acestor fenomene, respectiv încercări de corelare ale acestora cu anumite însuşiri fizico-chimice şi chimico-mineralogice ale solurilor, mai mult sau mai puţin utile în analiza calitativă a carbonaţilor din soluri [*P.F. McMillan şi A.M. Hofmeister, 1988; I. Kamrunnahar et al., 2003; C.A. Roberts et al., 2004; C.W. Chang et al., 2005; R.A. Viscarra-Rossel et al., 2006; M. Tatzber et al., 2007; S.J. Parikh et al., 2014*].

Scanned with OKEN Scanner

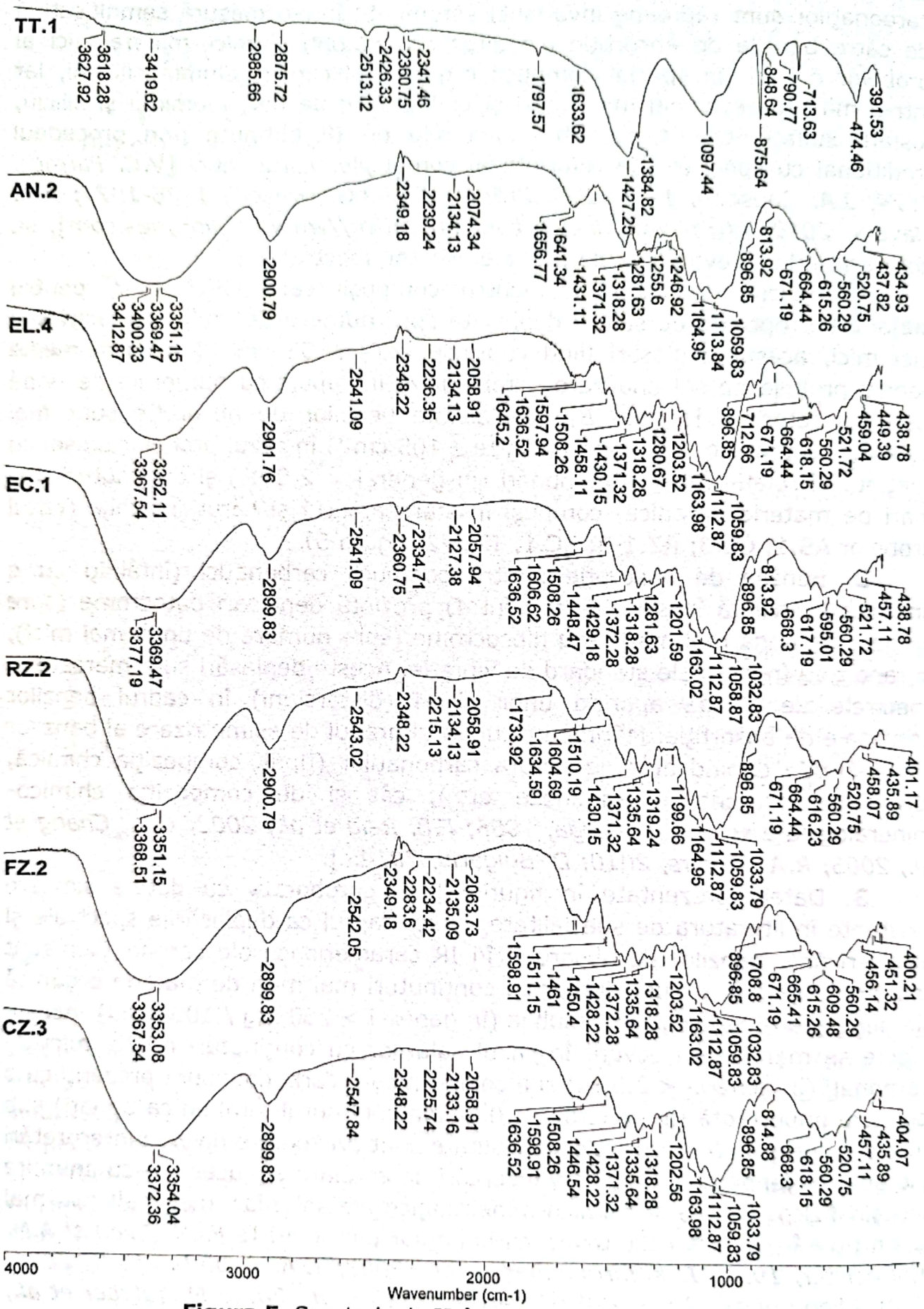


Figura 5. Spectrele de IR înregistrate cu blanc KBr.

Scanned with OKEN Scanner

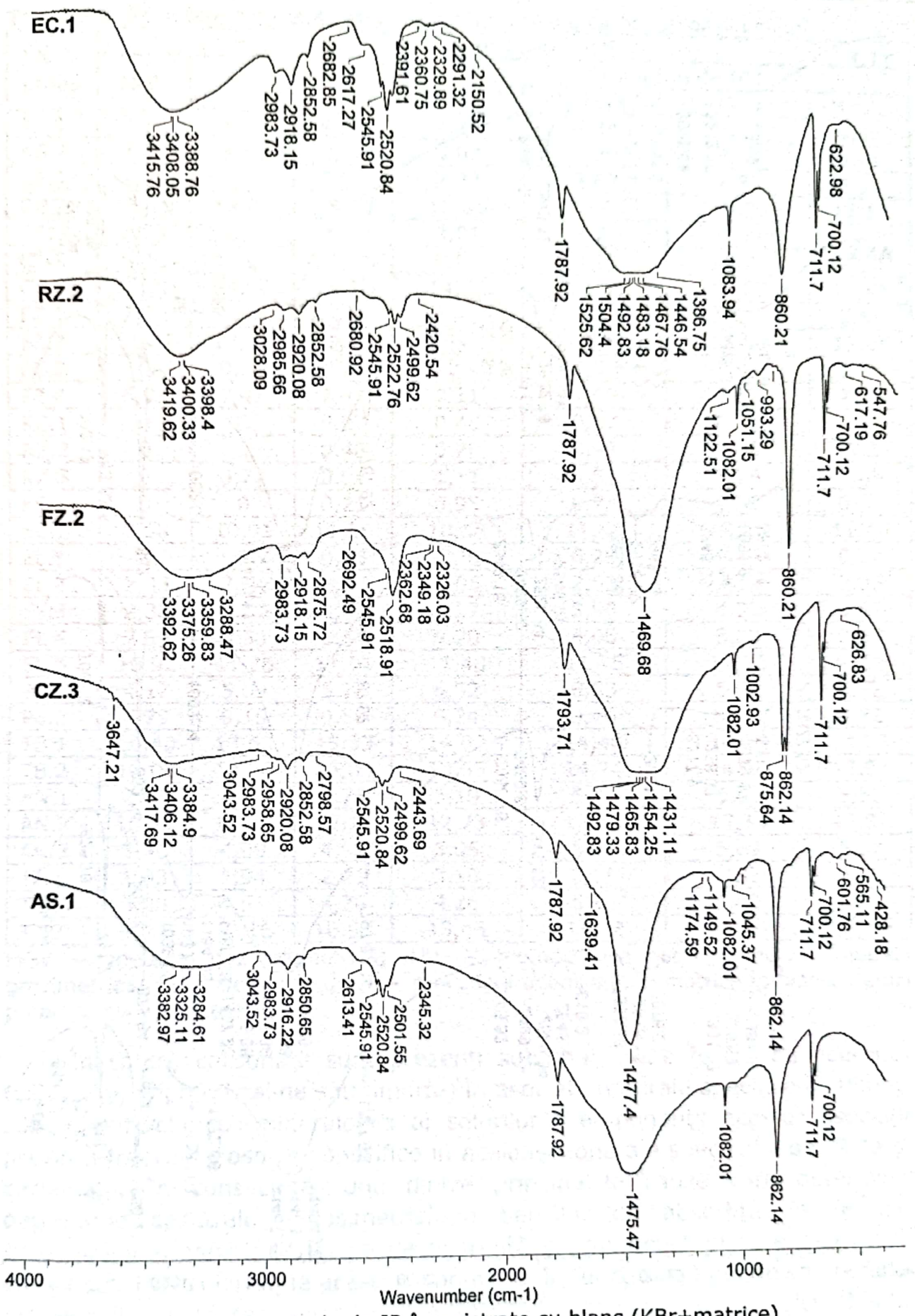


Figura 6. Spectrele de IR înregistrate cu blanc (KBr+matrice).

Scanned with OKEN Scanner

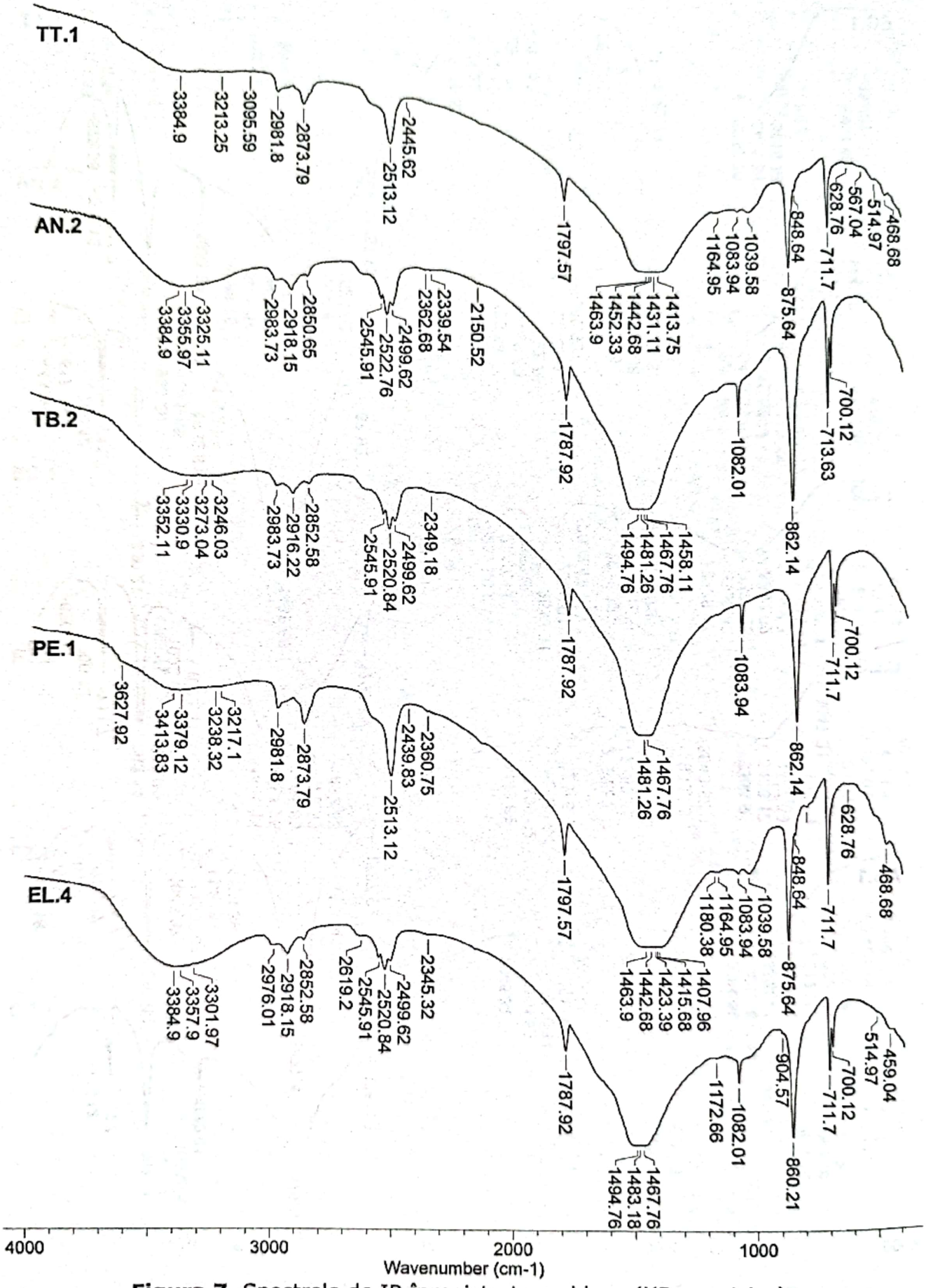


Figura 7. Spectrele de IR înregistrate cu blanc (KBr+matrice).

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 9. Rezultatele obţinute la analiza cantitativă a carbonaţilor din soluri.

Nr. probă	[%. grav.] carbonaţi						
	MGV	MV	MG	Spectrometrie de IR*			
				710 cm^{-1}	875 cm^{-1}	1425 cm^{-1}	Media
AS.1	3,74	4,38	4,41	4,22	4,34	4,85	4,47
AS.2	2,31	3,15	3,78	3,08	3,20	3,91	3,41
CZ.1	2,05	3,10	2,91	2,33	2,67	2,53	2,51
CZ.2	15,19	18,07	18,33	16,05	16,45	18,86	17,12
CZ.3	2,93	3,90	3,68	3,81	3,77	4,05	3,87
CZ.4	8,41	10,22	11,35	9,08	9,15	11,73	9,98
CZ.5	12,76	14,96	15,12	14,51	15,66	16,07	15,41
FZ.1	7,20	8,54	8,83	7,75	8,61	9,20	8,52
FZ.2	11,07	12,39	13,18	11,89	13,03	13,94	12,95
FZ.3	0	0,61	1,21	1,04	1,57	2,09	1,56
FZ.4	6,92	7,47	7,41	7,11	7,09	7,84	7,35
RZ.1	0	0	0,27	0,48	0,37	0,91	0,59
RZ.2	0	0	0,48	0,70	0,93	1,08	0,90
RZ.3	0	0,77	0,94	1,11	0,91	1,26	1,09
EC.1	0	0	0,21	0,95	0,78	0,89	0,87
EC.2	8,58	10,91	11,56	10,88	11,45	12,05	11,46
EL.1	0	0	0,13	0,26	0,29	0,41	0,32
EL.2	2,03	2,94	2,87	3,05	2,63	3,19	2,96
EL.3	2,36	3,17	2,65	3,37	3,90	4,33	3,87
EL.4	7,59	8,38	8,54	8,70	8,46	8,88	8,68
EL.5	10,92	11,26	11,91	11,48	11,75	12,06	11,76
PE.1	4,17	5,09	5,22	5,52	6,03	5,91	5,82
PE.2	7,79	9,15	9,59	9,24	9,76	10,47	9,82
TB.1	10,40	13,63	15,33	14,07	14,40	14,29	14,25
TB.2	10,08	14,26	15,85	13,65	14,24	14,03	13,97
AN.1	2,95	4,58	4,76	5,19	5,71	5,85	5,58
AN.2	10,11	11,45	12,17	12,73	12,59	13,14	12,82
AN.3	3,26	4,09	4,98	5,05	5,37	5,69	5,37
TT.1	1,03	1,94	2,21	3,10	3,15	3,35	3,20
TT.2	3,08	4,51	4,76	4,28	5,56	5,42	5,09
TT.3	9,44	10,16	10,93	13,45	13,22	13,86	13,51

MGV – metoda gaz-volumetrică; MV – metoda volumetrică; MG – metoda gravimetrică. *Spectrometrie de IR – procedeul adaosului de matrice în blanc. Detalii probe de sol – v. tabelul 7.

În soluri, carbonaţii sunt prezenţi sub mai multe forme de ocurenţă (cristaline, criptocristaline sau amorfe) în asociaţii naturale specifice cu diferiţi componenţi chimico-mineralogici ai solurilor. Componenţii acestor asociaţii prezintă frecvent absorbţii specifice în aceleaşi zone ale spectrului de IR ca şi carbonaţii. În consecinţă, una dintre principalele cauze care determină deplasările spectrale şi asimetrizările benzilor de absorbţie în IR ale carbonaţilor o constituie forma de ocurenţă şi „matricea" în care se găsesc carbonaţii. Particularităţile acestor fenomene, în funcţie de tipul de sol, rezultă din specificitatea asociaţiilor în care se găsesc compuşii carbonatici. O altă

Scanned with OKEN Scanner

cauză, foarte importantă şi utilă în scop analitic, care generează efectele menţionate în spectrele de IR ale carbonaţilor, o reprezintă substituţiile izomorfe ale cationilor majori din compoziţia carbonaţilor. Ca urmare în spectrele de IR ale solurilor, obţinute prin procedeul tradiţional, aproape fără excepţie benzile de absorbţie ale carbonaţilor apar în cuplaje (benzi de absorbţie combinate) cu benzile de absorbţie ale altor componenţi chimico-mineralogici din soluri, ceea ce are ca efect estomparea sau chiar ecranarea benzilor de diagnostic ale carbonaţilor. Cele mai intense estompări / ecranări ale benzilor de absorbţie în IR ale carbonaţilor le generează compuşii organici (acizi huminici, acizi fulvici, acizi himatomelanici, precum şi o serie de compuşi organici poluanţi), mineralele argiloase (în special smectitele şi kanditele), oxizii şi oxihdroxizii de fier, siliciu şi aluminiu, o serie de săruri (fosfaţi, sulfaţi, combinaţii complexe etc.) [*V.C. Farmer, 1974; J.A. Gadsden, 1975; N. Iorga, 1985; M. Tatzber et al., 2007; R.A. Mayers, 2010; D. Bulgariu, 2014.c; A.A. Scarlat et al., 2017*].

Tabelul 10. Parametri de relevanţă analitică la determinarea carbonaţilor din soluri prin metoda gaz-volumetrică.

Nr. probă	$\overline{X}$	$\overline{d}$	σ	D	IC		P; %	n
					u.m.*	%**		
AS.1	3,74	1,0520	1,2633	1,5958	0,3627	9,70	≥ 95	5
CZ.3	2,93	0,7520	0,7833	0,6136	0,2249	7,68	≥ 95	5
FZ.2	11,07	2,6520	2,7527	7,5775	0,7903	7,14	≥ 95	5
EL.4	7,59	1,8200	2,1767	4,7379	0,6249	8,23	≥ 95	5
PE.1	4,17	0,8800	1,1319	1,2814	0,3250	7,79	≥ 95	5
TB.2	10,08	3,4720	3,5496	12,5996	1,0191	10,11	≥ 95	5
AN.2	10,11	2,3800	2,4434	5,9704	0,7015	6,94	≥ 95	5
TT.1	1,03	0,3480	0,4376	0,1915	0,1256	12,20	≥ 95	5

$\overline{X}$ - valoare medie a „n" determinări. $\overline{d}$ - abaterea medie. σ - abaterea standard. D – dispersia rezultatelor. IC – intervalul de încredere (incertitudinea determinărilor). *Exprimat în aceleaşi unităţi de măsură ca mărimea măsurată (%, grav.). **Ponderea procentuală raportată la valoarea medie ($\overline{X}$). P – probabilitatea. n – numărul de determinări.

Coroborând rezultatele analizelor proprii cu cele existente în literatura de specialitate, referitor la utilitatea metodei de analiză a carbonaţilor prin spectrometrie de IR – procedeul tradiţional, subliniem următoarele: (**i**) prin această metodă nu se poate realiza analiza cantitativă (şi nici măcar semicantitativă) a carbonaţilor din soluri; (**ii**) analiza calitativă (identificarea carbonaţilor din soluri) este grevată de incertitudini relativ mari; practic, prin această metodă s-ar putea spune (cu o incertitudine relativ ridicată) doar că în probele de sol analizate „există şi carbonaţi", fără a se putea preciza tipul lor; (**iii**) metoda nu permite evidenţierea tipului, varietăţilor şi formelor de ocurenţă ale carbonaţilor sau a tipului şi gradului de substituţie izomorfă din structura acestora.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11. Parametri de relevanţă analitică la determinarea carbonaţilor din soluri prin metoda volumetrică.

Nr. probă	$\overline{X}$	$\overline{d}$	σ	D	IC		P; %	n
					u.m.*	%		
AS.1	4,38	0,6560	0.6899	0,4760	0,1981	4,52	≥ 95	3
CZ.3	3,90	0,7240	0,7685	0,5905	0,2206	5,66	≥ 95	3
FZ.2	12,39	1,9920	2,0783	4,3194	0,5967	4,82	≥ 95	3
EL.4	8,38	1,6520	1,6984	2,8845	0.4876	5,82	≥ 95	3
PE.1	5,09	0,9800	1,0237	1,0479	0,2939	5,77	≥ 95	3
TB.2	14,26	2,8360	3,1225	9,7498	0,8965	6,29	≥ 95	3
AN.2	11,45	2,0920	2,1775	4,7415	0,6252	5,46	≥ 95	3
TT.1	1,94	0,4440	0,5361	0,2874	0,1539	7,93	≥ 95	3

Detalii – v. tabelul 10.

Aspecte menţionate anterior sunt valabile şi pentru cazul analizei prin spectrometrie de IR (procedeul tradiţional) a altor componenţi chimico-mineralogici ai solurilor [D. Bulgariu, 2005; *A.A. Scarlat et al., 2017*]. O serie de studii recomandă aplicarea unor tratamente fizico-chimice probelor de sol preliminar înregistrării spectrelor de IR ale acestora, sub amendamentul că în acest mod se elimină parţial efectul de matrice. În fapt, un astfel de procedeu nu numai că nu elimină efectul de matrice, dar mai şi modifică semnificativ compoziţia chimico-mineralogică a probelor de sol şi „starea" acestor componenţi. Ca urmare, datele obţinute din spectrele de IR care se obţin în aceste cazuri sunt, de cele mai multe ori, irelevante în raport cu probele de sol analizate, respectiv inutilizabile (dacă nu chiar inutile) pentru analizele calitative (de analize cantitative nici nu poate fi vorba).

Tabelul 12. Parametri de relevanţă analitică la determinarea carbonaţilor din soluri prin metoda gravimetrică.

Nr. probă	$\overline{X}$	$\overline{d}$	σ	D	IC		P; %	n
					u.m.*	%		
AS.1	4,41	0,6520	0,6784	0,4602	0,1948	4,42	≥ 95	2
CZ.3	3,68	0,5480	0,6265	0,3925	0,1799	4,88	≥ 95	2
FZ.2	13,18	1,6800	2,1292	4,5337	0,6113	4,64	≥ 95	2
RZ.2	0.48	0,0680	0,0810	0,0066	0,0232	4,84	≥ 95	2
EC.1	0,21	0,0440	0,0514	0,0026	0,0147	7,02	≥ 95	2
EL.4	8,54	1,2200	1,28081	1,6405	0,3677	4,31	≥ 95	2
PE.1	5,22	0,8760	0,9581	0,9180	0,2751	5,27	≥ 95	2
TB.2	15,85	3,2000	4,0107	16,0859	1,1515	7,26	≥ 95	2
AN.2	12,17	1,9480	2,0992	4,4068	0,6027	4,95	≥ 95	2
TT.1	2,21	0,4600	0,48986	0,2340	0,1406	6,36	≥ 95	2

Detalii – v. tabelul 10.

În ceea ce priveşte metodele de analiză cantitativă a carbonaţilor din soluri, datele prezentate în tabelele 9-14, coroborate cu alte date existente în literatura de specialitate, arătă că incertitudinile cele mai mari le au rezultatele obţinute prin metoda gaz-volumetrică [*tabelul 10*]. Valoarea incertitudinii acestor rezultate depinde de conţinutul de carbonaţi din proba de

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 11. Parametri de relevanţă analitică la determinarea carbonaţilor din soluri prin metoda volumetrică.

Nr. probă	$\overline{X}$	$\overline{d}$	σ	D	IC		P; %	n
					u.m.*	%		
AS.1	4,38	0,6560	0.6899	0,4760	0,1981	4,52	≥ 95	3
CZ.3	3,90	0,7240	0,7685	0,5905	0,2206	5,66	≥ 95	3
FZ.2	12,39	1,9920	2,0783	4,3194	0,5967	4,82	≥ 95	3
EL.4	8,38	1,6520	1,6984	2,8845	0.4876	5,82	≥ 95	3
PE.1	5,09	0,9800	1,0237	1,0479	0,2939	5,77	≥ 95	3
TB.2	14,26	2,8360	3,1225	9,7498	0,8965	6,29	≥ 95	3
AN.2	11,45	2,0920	2,1775	4,7415	0,6252	5,46	≥ 95	3
TT.1	1,94	0,4440	0,5361	0,2874	0,1539	7,93	≥ 95	3

Detalii – v. tabelul 10.

Aspecte menţionate anterior sunt valabile şi pentru cazul analizei prin spectrometrie de IR (procedeul tradiţional) a altor componenţi chimico-mineralogici ai solurilor [D. Bulgariu, 2005; *A.A. Scarlat et al., 2017*]. O serie de studii recomandă aplicarea unor tratamente fizico-chimice probelor de sol preliminar înregistrării spectrelor de IR ale acestora, sub amendamentul că în acest mod se elimină parţial efectul de matrice. În fapt, un astfel de procedeu nu numai că nu elimină efectul de matrice, dar mai şi modifică semnificativ compoziţia chimico-mineralogică a probelor de sol şi „starea" acestor componenţi. Ca urmare, datele obţinute din spectrele de IR care se obţin în aceste cazuri sunt, de cele mai multe ori, irelevante în raport cu probele de sol analizate, respectiv inutilizabile (dacă nu chiar inutile) pentru analizele calitative (de analize cantitative nici nu poate fi vorba).

Tabelul 12. Parametri de relevanţă analitică la determinarea carbonaţilor din soluri prin metoda gravimetrică.

Nr. probă	$\overline{X}$	$\overline{d}$	σ	D	IC		P; %	n
					u.m.*	%		
AS.1	4,41	0,6520	0,6784	0,4602	0,1948	4,42	≥ 95	2
CZ.3	3,68	0,5480	0,6265	0,3925	0,1799	4,88	≥ 95	2
FZ.2	13,18	1,6800	2,1292	4,5337	0,6113	4,64	≥ 95	2
RZ.2	0.48	0,0680	0,0810	0,0066	0,0232	4,84	≥ 95	2
EC.1	0,21	0,0440	0,0514	0,0026	0,0147	7,02	≥ 95	2
EL.4	8,54	1,2200	1,28081	1,6405	0,3677	4,31	≥ 95	2
PE.1	5,22	0,8760	0,9581	0,9180	0,2751	5,27	≥ 95	2
TB.2	15,85	3,2000	4,0107	16,0859	1,1515	7,26	≥ 95	2
AN.2	12,17	1,9480	2,0992	4,4068	0,6027	4,95	≥ 95	2
TT.1	2,21	0,4600	0,48986	0,2340	0,1406	6,36	≥ 95	2

Detalii – v. tabelul 10.

În ceea ce priveşte metodele de analiză cantitativă a carbonaţilor din soluri, datele prezentate în tabelele 9-14, coroborate cu alte date existente în literatura de specialitate, arătă că incertitudinile cele mai mari le au rezultatele obţinute prin metoda gaz-volumetrică [*tabelul 10*]. Valoarea incertitudinii acestor rezultate depinde de conţinutul de carbonaţi din proba de

Scanned with OKEN Scanner

sol şi de compoziţia chimico-mineralogică a probelor de sol. Din datele obţinute rezultă că metoda gaz-volumetrică are o limită de detecţie de cca 1-1,5 % carbonaţi (sub aceste limite metoda este practic inutilizabilă), iar incertitudinea rezultatelor este mai mare în cazul probelor de sol cu conţinuturi relativ ridicate de compuşi organici (> 5 %) şi săruri solubile (> 250 mg / 100 g sol). Cu cât aceste conţinuturi sunt mai mari, cu atât şi limita de detecţie a carbonaţilor este mai ridicată (> 1,5 % carbonaţi). Comparând datele din tabelul 10 cu cele din tabelele 11-14, se poate observa că parametrii de relevanţă analitică pentru metoda gaz-volumetrică sunt inferiori celor corespunzători metodelor volumetrice, gravimetrice şi spectrometrie de IR – procedeul adaosului de matrice în blanc.

Metoda volumetrică şi metoda gravimetrică (în variantele prezentate în acest studiu, în limitele numărului de probe şi a tipurilor de soluri analizate) au parametri de relevanţă analitică foarte apropiaţi [*tabelele 11-12*], inferiori metodei spectrometrice în IR – procedeul adaosului de matrice în blanc [*tabelele 13-14*], dar superiori metodelor uzuale de determinare a carbonaţilor din soluri. Limita de detecţie a celor două metode a fost estimată la cca 0,5 % carbonat. În cazul solurilor cu conţinuturi mai ridicate de materie organică (> 3,5-4 %) şi de săruri solubile (> 200 mg / 100 g sol) limita de detecţie a procedeelor prezentate a fost estimată la cca 1 % carbonat. În condiţiile menţionate creşte şi incertitudinea rezultate analitice. Din punctul nostru de vedere, variantele metodelor volumetrice şi gravimetrice prezentate pot constitui o alternativă viabilă la metodele uzuale de determinare a carbonaţilor din soluri.

În cazul analizei carbonaţilor prin metoda adaosului de matrice în blanc, benzile de diagnostic ale carbonaţilor apar foarte bine evidenţiate (în fapt spectrele respective sunt date numai de carbonaţii prezenţi în probele de sol analizate) – figurile 6-7. Deplasările spectrale ale benzilor de absorbţie ale carbonaţilor sunt mai mici decât în cazul procedeului tradiţional (în general fiind cuprinse între ± 31 cm^{-1} faţă de valorile de referinţă – tabelul 8), însă gradul de asimetrizare a benzilor de absorbţie îşi păstrează tendinţele evidenţiate în cazul spectrelor obţinute prin procedeul tradiţional. Doar că în acest caz, aceste asimetrizări (picurile de pe benzile principale de absorbţie) pot furniza date referitoare la tipul de carbonaţi, substituţiile izomorfe din structura acestora, formele lor de ocurenţă (cristalină, criptocristalină, amorfă), componenţii chimico-mineralogici ai asociaţiilor în care apar carbonaţii etc. Ca urmare, prin metoda spectrometrică în IR – procedeul adaosului de matrice în blanc se poate realiza analiza calitativă foarte bună a carbonaţilor, probabilitatea de decelare este mai mare de 95 % pentru o limită de detecţie relativă de cca. 0,1 % carbonat. În plus, prin prelucrarea cu un software adecvat a spectrelor de IR obţinute prin acest procedeu se pot obţine date de ordin cantitativ şi semicantitativ referitoare la substituţiile izomorfe din tipurile de carbonaţi existenţi în solurile analizate.

Scanned with OKEN Scanner

Tabelul 13. Parametri de relevanţă analitică la determinarea carbonaţilor din soluri prin spectrometrie de IR – metoda adaosului de matrice în blanc.

Nr. probă	$\overline{X}$	$\overline{d}$	σ	D	IC		P; %	n
					u.m.*	%		
Banda 710 cm^{-1}								
AS.1	4,22	0,5480	0,7244	0,5248	0,2080	4,93	≥ 95	3
CZ.3	3,81	0,6520	0,6803	0,4627	0,1953	5,13	≥ 95	3
FZ.2	11,89	1,1500	1,6461	2,7098	0,4726	3,97	≥ 95	3
RZ.2	0,70	0,1240	0,1337	0,0179	0,0384	5,48	≥ 95	3
EC.1	0,95	0,1600	0,1794	0,0322	0,0515	5,42	≥ 95	3
EL.4	8,70	1,2360	1,3374	1,7887	0,3834	4,41	≥ 95	3
PE.1	5,52	0,7280	0,7532	0,5674	0,2163	3,92	≥ 95	3
TB.2	13,65	2,6760	2,9877	8,9266	0,8578	6,28	≥ 95	3
AN.2	12,73	1,4320	1,6926	2,8649	0,4860	3,82	≥ 95	3
TT.1	3,10	0,6480	0,7127	0,5080	0,2046	6,60	≥ 95	3
Banda 875 cm^{-1}								
AS.1	4,34	0,4760	0,5969	0,3563	0,1714	3,95	≥ 95	3
CZ.3	3,77	0,4840	0,5583	0,3117	0,1603	4,25	≥ 95	3
FZ.2	13,03	1,0720	1,7585	3,0923	0,5049	3,87	≥ 95	3
RZ.2	0,93	0,1440	0,1517	0,0230	0,0435	4,68	≥ 95	3
EC.1	0,78	0,1080	0,1334	0,0178	0,0383	4,91	≥ 95	3
EL.4	8,46	1,1880	1,2457	1,5519	0,3580	4,23	≥ 95	3
PE.1	6,03	0,7520	0,9755	0,9515	0,2801	4,64	≥ 95	3
TB.2	14,24	2,7480	2,8814	8,3024	0,8273	5,81	≥ 95	3
AN.2	12,59	1,5920	1,7204	2,9598	0,4939	3,92	≥ 95	3
TT.1	3,15	0,6280	0,6511	0,4239	0,1869	5,93	≥ 95	3
Banda 1425 cm^{-1}								
AS.1	4,85	0,4420	0,5705	0,3255	0,1638	3,38	≥ 95	3
CZ.3	4,05	0,3160	0,4163	0,1733	0,1195	2,95	≥ 95	3
FZ.2	13,94	1,0620	1,4166	2,0068	0,4067	2,92	≥ 95	3
RZ.2	1,08	0,1320	0,1439	0,0207	0,0413	3,83	≥ 95	3
EC.1	0,89	0,1000	0,1254	0,0157	0,0359	4,04	≥ 95	3
EL.4	8,88	0,8920	0,9377	0,8793	0,2692	3,03	≥ 95	3
PE.1	5,91	0,5160	0,6128	0,3755	0,1759	2,98	≥ 95	3
TB.2	14,03	1,9520	2,0120	4,0484	0,5777	4,12	≥ 95	3
AN.2	13,14	1,2640	1,3638	1,8601	0,3916	2,98	≥ 95	3
TT.1	3,35	0,4680	0,4865	0,2367	0,1397	4,17	≥ 95	3

Detalii – *v. tabelul 10.*

Spre deosebire de procedeul tradiţional, procedeul adaosului de matrice în blanc poate fi utilizat la determinarea cantitativă a carbonaţilor din soluri cu rezultate mult mai bune decât a metodelor uzuale [*tabele 10-14*]. Trebuie subliniat faptul că, dacă tratamentele aplicate pentru obţinerea matricelor din probele de sol nu sunt bine făcute, atunci analizele realizate pe baza spectrelor nu conduc la rezultate foarte bune. Unul dintre principalele inconveniente ale procedeului adaosului de matrice în blanc îl reprezintă alegerea benzilor de absorbţie pe baza cărora se realizează estimările cantitative. Fie că se urmăreşte determinarea conţinutului total de carbonaţi, fie că se urmăreşte determinarea anumitor forme de ocurenţă ale acestora,

Scanned with OKEN Scanner

este recomandat ca estimările cantitative să se realizeze pe baza a două sau trei benzi principale de diagnostic [*tabelul 8*]. Concordanţa rezultatelor obţinute pentru fiecare bandă de absorbţie în parte este o indicaţie că estimările realizate sunt corecte.

Tabelul 14. Parametri de relevanţă analitică la determinarea carbonaţilor din soluri prin spectrometrie de IR – metoda adaosului de matrice în blanc (valorile medii pentru cele trei benzi de diagnostic).

Nr. probă	$\overline{X}$	$\overline{d}$	σ	D	IC		P; %	n
					u.m.*	%		
AS.1	4,47	0,4887	0,6306	0,4022	0,1811	4,09	≥ 95	2
CZ.3	3,87	0,4840	0,5516	0,3159	0,1584	4,11	≥ 95	2
FZ.2	12,95	1,0947	1,6071	2,6030	0,4614	3,59	≥ 95	2
RZ.2	0,90	0,1333	0,1431	0,0205	0,0411	4,66	≥ 95	2
EC.1	11,46	0,1227	0,1461	0,0219	0,0419	4,79	≥ 95	2
EL.4	8,68	1,1053	1,1736	1,4066	0,3369	3,89	≥ 95	2
PE.1	5,82	0,6653	0,7805	0,6315	0,2241	3,85	≥ 95	2
TB.2	13,97	2,4587	2,6270	7,0925	0,7543	5,40	≥ 95	2
AN.2	12,82	1,4293	1,5923	2,5616	0,4572	3,57	≥ 95	2
TT.1	3,20	0,5813	0,6168	0,3895	0,1771	5,57	≥ 95	2

Detalii – v. tabelul 10.

Conţinuturile totale de carbonaţi (pentru cazul solurilor analizate) determinate spectrometric (procedeul adaosului de matrice în blanc) au valori comparabile, practic indiferent de banda de diagnostic utilizată [*tabelul 13*] Ca urmare, pentru determinarea carbonaţilor din soluri se poate utiliza oricare dintre cele trei benzi de diagnostic. În practică, pentru a obţine rezultate mai precise, este recomandat ca determinările să se realizeze după cel puţin două benzi de absorbţie. Din *figura 4* se poate observa că punctele se abat de la distribuţia liniară pentru toate cele trei benzi de diagnostic utilizate, în domeniul concentraţiilor mici de carbonat (în domeniul aproximativ 0–5 % carbonat). Astfel de abateri sunt mai mici în cazul benzilor de absorbţie de la 1425 cm^{-1} şi 875 cm^{-1}. Această observaţie sugerează posibilitatea de utilizare a celor două benzi de absorbţie pentru determinarea cu precizie acceptabilă a carbonaţilor din soluri (în general din probe cu matrici complexe).

V. CONCLUZII

• Diversificarea problematicii şi obiectivelor din domeniul Ştiinţei solului a impus realizarea unor mutaţii majore în ceea ce priveşte metodologiile de analiză. În contextul actual, sintagma „analiza carbonaţilor din soluri" nu mai defineşte doar determinarea conţinutului de carbonaţi alcalino-pământoşi şi a conţinutului de carbonat de calciu activ, ci un ansamblu de principii şi metodologii referitoare la determinarea cantitativă a tuturor carbonaţilor (inclusiv a formelor de ocurenţă în soluri), determinarea compoziţiei chimice a fiecărui compus carbonatic, estimarea modurilor specifice de asociere a

Scanned with OKEN Scanner

carbonaţilor cu alte componente chimico-mineralogice ale solurilor, relaţiile particulare de echilibru ale carbonaţilor în raport cu condiţiile fizico-chimice şi compoziţia chimico-mineralogică a diferitelor categorii de soluri etc.

• Dat fiind limitările intrinseci ale metodelor uzuale de determinare a carbonaţilor (gravimetrice, titrimetrice şi gaz-volumetrice), cele mai multe modificări aduse acestora au fost doar de ordin procedural, cu scopul de a diminua efectele diferitelor surse de erori asupra rezultatelor analitice, extinderea domeniilor de aplicabilitate a procedeelor de analiză, optimizarea metodologiilor de lucru etc. În ultimii 10-15 ani, optica în domeniul metodologiilor de analiză a fost orientată prioritar spre dezvoltarea unor metode instrumentale de analiză cu performanţe şi potenţial aplicativ superioare procedeelor analitice în uz.

• Metoda volumetrică şi metoda gravimetrică (în variantele prezentate în acest studiu) au parametri de relevanţă analitică foarte apropiaţi, inferiori metodei spectrometrice în IR – procedeul adaosului de matrice în blanc, dar superiori metodelor uzuale de determinare a carbonaţilor din soluri. Limita de detecţie a celor două metode a fost estimată la cca 0,5 % carbonat. În cazul solurilor cu conţinuturi mai ridicate de materie organică (> 3,5-4 %) şi de săruri solubile (> 200 mg / 100 g sol), limita de detecţie a procedeelor prezentate a fost estimată la cca 1 % carbonat. Din punctul nostru de vedere, variantele metodelor volumetrice şi gravimetrice prezentate pot constitui o alternativă viabilă la metodele uzuale de determinare a carbonaţilor din soluri.

• Metoda de analiză a carbonaţilor prin spectrometrie de IR – procedeul tradiţional: (**i**) nu se poate realiza analiza cantitativă sau semicantitativă a carbonaţilor din soluri; (**ii**) analiza calitativă a carbonaţilor din soluri este grevată de incertitudini relativ mari; (**iii**) nu permite evidenţierea tipului, varietăţilor şi formelor de ocurenţă ale carbonaţilor sau a tipului şi gradului de substituţie izomorfă din structura acestora.

• Metoda de analiză a carbonaţilor prin spectrometrie de IR – procedeul adaosului de matrice în blanc: (**i**) se poate realiza analiza calitativă foarte bună a carbonaţilor din soluri (probabilitatea de decelare > 95 % pentru o limită de detecţie relativă de cca. 0,1 % carbonat); (**ii**) se pot obţine date de ordin cantitativ şi semicantitativ referitoare la substituţiile izomorfe din tipurile de carbonaţi existenţi în solurile analizate; (iii) permite evidenţierea tipului, varietăţilor şi formelor de ocurenţă ale carbonaţilor în soluri.

BIBLIOGRAFIE

[1] **Adriano D.C.** (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*, 2nd edn. New York, Springer.

[2] **Alkattan M., Oelkers E.H., Dandurand J.L., Schott J.** (1998). *An experimental study of calcite and limestone dissolution rates as a function of pH from 1 to 3 and temperature from 25 to 80 °C.* Chemical Geology, 151, p. 199–214.

Scanned with OKEN Scanner

[3] **Amrhein C., Suarez D.L.** (1987). *Calcite supersaturation in soils as results of organic matter mineralization*. Soil Science Society of America Journal, 51, p. 932–937.
[4] **Anastasiu N.** (1974). *Petrografia rocilor sedimentare. Lucrări practice*. Universitatea Bucureşti.
[5] **Anderson G.M., Crerar D.A.** (1993). *Thermodynamics in Geochemistry*. Oxford University Press, New York.
[6] **Blaga Gh., Filipov F., Paulette L., Rusu I., Udrescu S., Vasile D.** (2008). *Pedologie*. Ed. MEGA, Cluj Napoca.
[7] **Borlan Z., Răuţă C.** (1981). *Metodologia de analiză agrochimică a solurilor în vederea stabilirii necesarului de amendamente şi de îngrăşăminte* (vol. I-II). Academia de Ştiinţe Agricole şi Silivice a României, ICPA Bucureşti.
[8] **Brame Jr. E.G., Grasselli J.G.** (eds) (1976-1977). *Infrared and Raman Spectroscopy. Series on practical spectroscopy*. Marcel Dekker, Inc., New York.
[9] **Bucur N., Lixandru Gh.** (1997). *Principii fundamentale de ştiinţa solului. I. Formarea, evoluţia, fizica şi chimia solului*. Ed. „Dosoftei", Iaşi.
[10] **Bughio M.A., Wang P., Meng F., Qing C., Kuzyakov Y., Wang X., Junejo S.** (2016). *Neoformation of pedogenic carbonates by irrigation and fertilization and their contribution to carbon sequestration in soil*. Geoderma, 262, p. 12–19.
[11] **Bulgariu D.** (2005). *Procesul de zeolitizare a tufurilor vulcanice din România. Vol. I – Aspecte geochimie*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[12] **Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L., Filipov F.** (2014.a). *Introducere în pedogeochimia analitică* – vol. 1. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[13] **Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L., Vasiliniuc I.** (2014.b). *Consideraţii privind metodologia de analiză a tehnosolurilor* (Comunicare). Simpozionul „Factori şi procese pedogenetice din zona temperată", Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[14] **Bulgariu D.** (2014.c). *Metode instrumentale de analiză. Vol. 1;2 – Principii*. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[15] **Bulgariu D., Rusu C., Filipov F., Bulgariu L.** (2016.a). *Antrosolurile hortice din spaţii protejate. Studii chimico-mineralogice (Partea I)*. În: „Studii şi cercetări în geoştiinţe (rapoarte de cercetare ştiinţifică ale Colectivului de Geografie, Academia Română, Filiala din Iaşi; Editori: C. Rusu şi D. Bulgariu), vol. I, p. 159-184. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[16] **Bulgariu D., Rusu C., Bulgariu L., Aştefanei D.** (2016.b). *Antrosolurile hortice din spaţii protejate. Studii chimico-mineralogice (Partea a II-a)*. În: „Studii şi cercetări în geoştiinţe (rapoarte de cercetare ştiinţifică ale Colectivului de Geografie, Academia Română, Filiala din Iaşi; Editori: C. Rusu şi D. Bulgariu), vol. I, p. 185-214. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[17] **Bulgariu D., Bulgariu L., Rusu C.** (2018). *Consideraţii privind necesitatea actualizării şi compatibilizării metodelor de analiză a solurilor utilizate în România (partea I)*. În: „Studii şi cercetări în geoştiinţe" (rapoarte de cercetare ştiinţifică ale Colectivului de Geografie, Academia Română, Filiala din Iaşi; Editori: C. Rusu şi D. Bulgariu), vol. II, p. 149-184. Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[18] **Buzgar N.** (2009). *Petrologie sedimentară*. Ed. Tehnopres, Iaşi.
[19] **Cailleaua G., Braissanta O., Dupraza C., Aragnob M., Verrecchia E.P.** (2005). *Biologically induced accumulations of $CaCO_3$ in orthox soils of Biga, Ivory Coast*. Catena, 59, p. 1–17.
[20] **Carrero J.A., Goienaga N., Olivares M., Martinez-Arkarazo I., Arana G., Madariaga J.M.** (2012). *Raman spectroscopy assisted with XRF and chemical simulation to assess the synergic impacts of guardrails and traffic pollutants on urban soils*. Journal of Raman Spectroscopy, 43(10), p. 1498–1503.

Scanned with OKEN Scanner

[21] **Chang C.W., Laird D.A., Mausbach M.J., Hurburgh C.R. Jr.** (2001). *Near-infrared reflectance spectroscopy – principal component regression analysis of soil properties.* Soil Science Society of America Journal, 65, p. 480-490.
[22] **Chang C.W., Laird D.A., Hurburgh C.R. Jr.** (2005). *Influence of soil moisture on near-infrared reflectance spectroscopic mesurements of soil properties.* Soil Science, 170, p. 244-255.
[23] **Chesworth W.** (ed.) (2008). *Encyclopedia of Soil Science.* Springer, Berlin.
[24] **Crompton A.T.** (1996). *Determination of Anions. A Guide for the Analytical Chemist.* Springer, Berlin.
[25] **Dahnke W.C., Olsen R.A.** (1990). *Soil Test Correlation, Calibration and Recommendation*, p. 45-71. In: R. L.Westerman (ed.) Soil Testing and Plant Analysis, 3rd ed., SSSA Book Series: 3, Soil Science Society of America, Madison WI.
[26] **Davidescu D., Davidescu V.** (1992). *Agrochimie horticolă.* Ed. Academiei Române, Bucureşti.
[27] **Dean J.A.** (1995). *Analytical Chemistry Handbook.* McGraw Hill, Inc., New York.
[28] **Deer W.A., Howie R.A., Zussman J.** (1992). *An Introduction to the rocks forming minerals* (2nd ed.). Longman Group UK Limited.
[29] **Dixon J.B., Weed S.B., Kittrick J.A., Milford M.H., White J.I.** (Eds.) (1985). *Minerals in Soil Environments* (1st edn.), vol. 1. SSSA, Madison, USA.
[30] **Farmer V.C.** (1974). *Infrared spectra of minerals.* The Mineralogical Society, London.
[31] **Filipov F.** (2005). *Pedologie.* Ed. „Ion Ionescu de la Brad" USAMV Iaşi.
[32] **Filipov F., Lupaşcu Gh.** (2003). *Pedologie. Alcătuirea, geneza, proprietăţile şi clasificarea solurilor.* Ed. „Terra Nostra" Iaşi.
[33] **Fitzpatrick E.A.** (1993). *Soil Microscopy and Micromorphology.* Wiley, West Sussex, England.
[34] **Florea N., Bălăceanu V., Răuţă C., Canarache A.** (coord.) (1987). *Metodologia elaborării studiilor pedologice* (vol. I-III). Academia de Ştiinţe Agricole şi Silvice, ICPA, Bucureşti.
[35] **Gadsden J.A.** (1975). *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds.* Butterworth and Co., London.
[36] **Gallaher R.N., Perkins H.F., Radcliffe D.** (1973). *Soil concretions: I. X-ray spectrograph and electron microprobe analyses.* Soil Science Society of America Journal, 37, p. 465–469.
[37] **Gallaher R.N., Perkins H.F., Tan K.H., Radcliffe D.** (1973). *Soil concretions: II. Mineralogical analysis.* Soil Science Society of America Journal, 37, p. 469–472.
[38] **Garrels R.M., Christ C.L.** (1982). *Solutions, Minerals, and Equilibria.* Freeman Cooper, San Francisco.
[39] **Gill R.** (1997). *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Analysis Tecniques for Earth, Environmental and Material Scientists.* Addison Wesley Longman Ltd., Essex, UK.
[40] **Grünewald G., Kaiser K., Reinhold J.** (2007). *Alteration of secondary minerals along a time series in young alkaline soils derived from carbonatic wastes of soda production.* Catena, 71, p. 487–496.
[41] **Ianovici V., Ştiopol V., Constantinescu Em.** (1979). *Mineralogie.* Ed. Didactică şi Pedagogică, Bucureşti.
[42] **Iorga N.** (1985). *Metode fizice de analiză a mineralelor şi rocilor.* Ed. Universităţii „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.
[43] **Jiménez-López C., Caballero E., Huertas F.J., Romanek C.S.** (2001). *Chemical, mineralogical and isotope behavior, and phase transformation during the*

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IX

ESTIMAREA CONTAMINĂRII CU ARSEN A UNOR SEDIMENTE LITORALE DE LA MAREA NEAGRĂ

Cristina Oana STAN[1,2], **Iuliana BULIGA**[2]

[1]Academia Română, Filiala din Iaşi, Colectivul de Geografie, B-dul Carol I, nr. 8, 700505, Iaşi, România; e-mail: *ostefan78@yahoo.com*
[2]Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi, Facultatea de Geografie şi Geologie, B-dul Carol I, nr. 20A, 700505, Iaşi, România

I. Introducere
II. Materiale şi metode
II.1. Prelevarea şi analiza probelor
II.2. Estimarea gradului de contaminare a sedimentelor
II.3. Metodologia de lucru
III. Rezultate şi discuţii
IV. Concluzii
Bibliografie

ESTIMATION OF ARSENIC CONTAMINATION OF SOME SEASIDE SEDIMENTS FROM THE BLACK SEA

Arsenic contamination is of the great environmental concern because of its high toxic potential and harmful effects on biota and hence, through the food webs, on humans. As a rule, this toxicity is the main result of human activity and, to a lesser extent, is caused by natural factors. The level of contamination of seaside marine sediments in the Black Sea coastal area between Năvodari and Vama Veche was determined by calculating and interpreting the following indices: Contamination Factor (CF), Ecological Risk Index (RI), Geoaccumulation Index (Igeo) and Enrichment Factor (EF). The arsenic background concentration that it is important for making bioremediation decisions was also determinated. Quantitative arsenic analysis was performed on an EDXRF Epsilon 5 Spectrometer at an exposure time of 100 seconds and a detection limit of 1 mg / kg. The medium concentration of arsenic from littoral sediments analysed is 5.86 mg/kg. The As distribution in sediments was performed by GIS method in order to emphasize the contamination points and geological and geographical factors. According to these spatial representations, the higher concentration is in the northern sector, between Constanţa and Midia Năvodari, but also in areas with point sources such as Mangalia or Eforie as a consequence of industrial area.

Key words: *arsenic, background concentrations, contamination factor, seaside sediments, Black Sea*

I. INTRODUCERE

Marea Neagră, denumită în antichitate de către greci „Pontus Euxinus" (Mare primitoare), este aşezată în sectorul sud-estic al Europei, sector pe care

Scanned with OKEN Scanner

îl separă de Asia Mică şi ţărmurile Caucazului. În sud–vest comunică cu apele Mării Marmara prin strâmtoarea Bosfor, care are o lăţime de 750 m în unele porţiuni, motiv pentru care este considerată o mare de tip continental. Spre nord-vest comunică prin strâmtoarea Kerci cu Marea Azov – care poate fi socotită ca fiind un golf al Mării Negre.

Marea Neagră este situată între 40°55′ şi 46°32′ latitudine N şi între 27°27′ şi 41°42′ longitudine E, are formă eliptică, alungită pe direcţia vest-est şi măsoară între Burgas şi Batumi aproape 1200 km, în timp ce pe axa nord-sud, între peninsula Crimeea şi litoralul nordic al Turciei nu sunt decât 230 km [*I. Stăncescu, 1983*].

Ţărmul românesc are o lungime de aproximativ 244 km şi este structurat, din punct de vedere genetic şi altitudinal, în două sectoare distincte: un sector nordic, de acumulare, deltaic, cuprins între gura braţului Musura (la nord) şi Capul Midia (la sud) şi un sector înalt, de abraziune, cuprins între Capul Midia (la nord) şi Vama Veche (sau graniţa de stat cu Bulgaria), la sud.

Este unanim acceptat că poluarea mediului marin, reprezentat prin sedimente, volumul de apă şi vieţuitoarele care îl populează, este cauzată în principal de activităţile umane desfăşurate în danele porturilor, de afluxul de contaminanţi continentali proveniţi din diferite surse şi care sunt transportaţi prin intermediul reţelei hidrografice către depresiunile marin-oceanice sau prin intermediul particulelor în suspensie aflate în atmosferă. Cercetări recente privind calitatea sedimentelor din Marea Neagră au fost întreprinse de *I. Catianis et al.* (2016), *E. Sari et al.* (2014), *F. Akbal et al.* (2011), *J. Wilson et al.* (2008).

Frecvenţa geochimică a arsenului în scoarţa continentală este estimată la 1,5–2 ppm. În natură, arsenul se găseşte în depozitele sulfidice, unde este prezent ca element nativ sau sub formă de compuşi (arseniţi, sulfiţi, sulfosăruri sau ca produşi secundari) [*F. Akbal et al., 2011; T. Chirenje, 2002*]. Sursele antropice de arsen sunt cele industriale şi agricole. Din cauza potenţialului toxic ridicat şi a efectelor nocive asupra biotei şi de aici, prin lanţul trofic, asupra oamenilor, arsenul a fost catalogat ca fiind carcinogen. De regulă, această toxicitate este rezultatul activităţii omului şi într-o mai mică măsură este cauzată de factorii naturali. Microelementele de origine naturală sunt legate de sedimentele fine, sub formă de aluminosilicaţi şi nu sunt biodisponibile, în timp ce metalele de origine antropogenă nu sunt legate de sedimente şi sunt mai facil accesate de către organismele vii, la variaţiile proprietăţilor fizico-chimice ale mediului [*L. Khaled et al., 2006*]. Impactul ecologic al acumulării arsenului în sedimentele marine a fost cercetat în diferite zone ale Globului [*T. Chirenje et al., 2003*; *G. Xu et al., 2014*; *E. Sari et al., 2014*].

Nivelul de contaminare a sedimentelor marine de suprafaţă din zona litorală a Mării Negre cuprinsă între Năvodari şi Vama Veche a fost determinat

Scanned with OKEN Scanner

prin calcularea şi interpretarea următorilor indici: factorul de contaminare (FC), indicele riscului ecologic (RI), indicele de geoacumulare (Igeo) şi factorul de îmbogăţire (EF), având ca referinţă legislaţia românească în vigoare privind concentraţiile medii anuale ale metalelor grele în sedimentele litorale [*Ordinul 161/2006*] şi valorile fondului natural care au fost determinate prin calcul şi care permit delimitarea factorilor antropici de cei naturali în creşterea gradului de contaminarea a sedimentelor cu arsen.

Obiectivele acestui studiu sunt: realizarea distribuţiei spaţiale a arsenului în sedimentele litorale aferente ţărmului românesc, evaluarea gradului de contaminare folosind indicii de poluare şi valorile fondului natural şi evidenţierea surselor de contaminare (antropice / naturale).

II. MATERIALE ŞI METODE

II.1. Prelevarea şi analiza probelor

Din zona plajelor litoralului Mării Negre cuprins între Năvodari şi Vama Veche [*figura 1*], în limita dată de linia ţărmului şi izobata de 20 m, au fost prelevate un număr de 25 de probe, de aproximativ 2 kg fiecare. După uscare, fiecare probă a fost mojarată în mojar de agat timp de 55-60 de minute şi apoi la moara cu bile, timp de 60 minute la o viteză de 200 rotaţii/min, până la o granulaţie < 0,01mm. Ulterior s-au realizat pastile folosind un raport sediment: agent de legătură de 5:1 şi o presiune de 20 t/cm^2. Analiza cantitativă a arsenului s-a făcut la un Spectrometru EDXRF model Epsilon 5, la un timp de expunere de 100 sec. şi o limită de detecţie de 1 mg/kg. În vederea stabilirii texturii sedimentului, s-a efectuat analiza granulometrică prin metoda cernerii. Fracţiunile urmărite au fost următoarele: > 2 mm, 2–1,25 mm, 1,25–0,5 mm, 0,5–0,25 mm şi <0,25 mm. Interpretarea statistică a datelor obţinute s-a făcut utilizând soft-ul STATISTICA 8. Pentru distribuţia spaţială a variaţiei concentraţiilor, s-a folosit metoda de interpolare prin Kriging ordinar, facilitate furnizată de programul TNT MIPS 6.9.

II.2. Estimarea gradului de contaminare a sedimentelor

Pentru interpretarea datelor geochimice, s-a utilizat ca referinţă media abundenţei crustale [*G. Bird et al., 2005*].

Fondul geochimic a fost calculat conform deviaţiei absolute a medianei (MAD) [*C. Reimann et al., 2005*]:

Fondul geochimic = mediana ± 2 MAD (1)

Factorul de contaminare (FC) s-a utilizat pentru monitorizarea şi evaluarea poluării pentru un singur element şi se obţine raportând concentraţia elementului din sediment la valoarea abundenţei sale crustale:

$FC = C_{element} / C_{abundenţa\ crustală}$. (2)

Scanned with OKEN Scanner

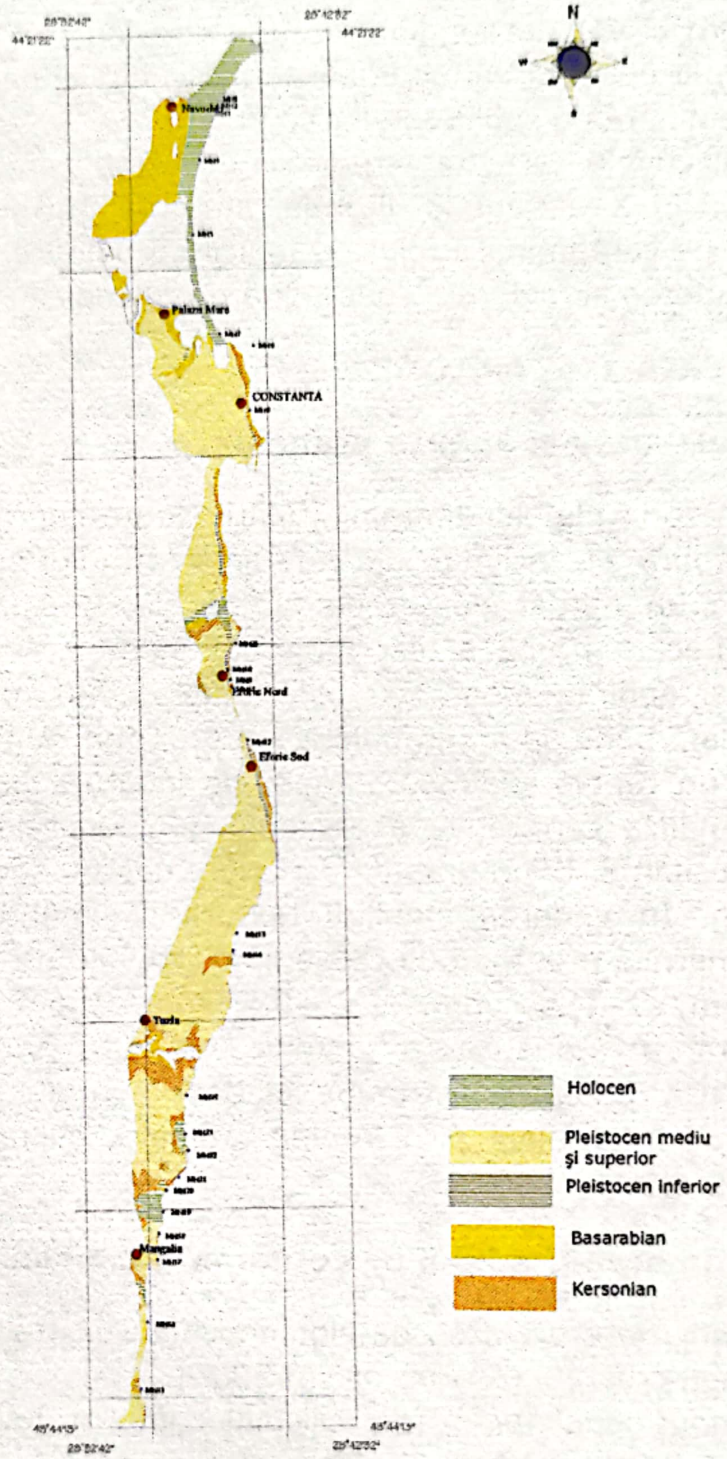


Figura 1. Zonele de prelevare a probelor (prelucrare în TNTMips 6.9, după Harta Geologică 1:200 000, foaia Constanţa).

Scanned with OKEN Scanner

Valorile FC au fost grupate în intervale, care ajută la estimarea contaminări sedimentelor [*L. Kalender şi Ç.U. Suna, 2013*]:

$FC \in (-\infty \div 1]$: contaminare redusă;

$FC \in (1 \div 3]$: contaminare moderată;

$FC \in (3 \div 6]$: contaminare considerabilă;

$FC \in (6 \div \infty]$: contaminare foarte ridicată.

Indicele de geoacumulare (I_{geo}) este utilizat pentru estimarea gradului de poluare a sedimentelor din cauza elementelor minore. Indicele de geoacumulare este definit prin relaţia [*A.B. Hasan et al., 2013; L. Kalender şi Ç.U. Suna, 2013*]:

$$I_{geo} = \frac{\log_2(C_n)}{1{,}5 \cdot (B_n)} \qquad (3)$$

în care: C_n - concentraţia metalului în sedimente; B_n - valoarea background-ului metalului respectiv; 1,5 - factor de corecţie a fondului (background) cauzat de efectele litogene [*Z. Wang et al., 2015*].

Alegerea valorii background-ului este esenţială. Unii autori [*Z. Wang et al., 2015*] utilizează media abundenţei crustale ca valoare de referinţă, în timp ce alţii [*I. Migani et al., 2015*] folosesc valoarea concentraţiei elementului respectiv obţinută din probe necontaminate (sedimente nepoluate, roci nemineralizate). În cazul de faţă a fost utilizată valoarea abundenţei crustale propusă de *G. Bird et al.* (2005).

Valorile I_{geo} au fost grupate în clase care indică gradul de contaminare [*L. Kalender şi Ç.U. Suna, 2013*]:

clasa 0: $I_{geo} \in (-\infty \div 0]$ - sedimentul nu este contaminat;

clasa 1: $I_{geo} \in (0 \div 1]$ - necontaminat spre moderat contaminat;

clasa 2: $I_{geo} \in (1 \div 2]$ - contaminare moderată;

clasa 3: $I_{geo} \in (2 \div 3]$ - moderat spre puternic contaminat;

clasa 4: $I_{geo} \in (3 \div 4]$ - puternic contaminat;

clasa 5: $I_{geo} \in (4 \div 5]$ - puternic spre extrem de contaminat;

clasa 6: $I_{geo} \in (5 \div \infty]$ - extrem de contaminat.

Factorul de îmbogăţire (EF) este utilizat pentru aprecierea gradului de acumulare a elementelor minore în sedimente [*L. Kalender şi Ç.U. Suna, 2013*] şi pentru estimarea inputului antropogen [*A. Khaled et al., 2006*]. EF se calculează conform ecuaţiei propuse de *N.S. Magesh şi colab.* (2011), în care concentraţia metalului a fost normalizată la caracteristicile texturale ale scoaţei terestre [*Z. Wang et al., 2015*]:

$$EF = \left(\frac{CM}{CAl}\right)_{proba} / \left(\frac{CM}{CAl}\right)_{crusta} \qquad (4)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care: CM - concentraţia metalului (în acest caz arsenul); CAl - concentraţia aluminiului.

Valorile pentru crustă reprezintă compoziţia medie a rocilor supuse alterării [*A. Khaled et al., 2006*]. Aluminiul a fost ales ca referinţă pentru normalizarea geochimică, deoarece este un element crustal relativ stabil [*E. Sari et al., 2014*], iar geochimia sa este similară cu a altor elemente. Rezultatele au fost interpretate după cum urmează [*L. Kalender şi Ç.U. Suna, 2013*; *A.B. Hasan, et al., 2013*]:

$EF \in (-\infty \div 1]$ - sedimentul nu prezintă îmbogăţire;

$EF \in (1 \div 3]$ - sedimentul prezintă o îmbogăţire minoră;

$EF \in (3 \div 5]$ - sedimentul prezintă o îmbogăţire moderată;

$EF \in (5 \div 10]$ - sedimentul prezintă o îmbogăţire moderat-severă;

$EF \in (10 \div 25]$ - sedimentul prezintă o îmbogăţire severă;

$EF \in (25 \div 50]$ - sedimentul prezintă o îmbogăţire foarte severă;

$EF \in (50 \div 100]$ - sedimentul prezintă o îmbogăţire extrem de severă.

Valorile cuprinse între 0,5 şi 1,5 sugerează originea crustală sau în urma proceselor de alterare. Valorile mai mari de 1,5 indică surse antropogene [*A. Khaled et al., 2006; F. Migani et al., 2015*].

III. REZULTATE ŞI DISCUŢII

Analiza granulometrică a probelor de sediment prelevate din zona românească a litoralului Mării Negre a evidenţiat [*figura 2*] predominarea nisipului grosier. Doar probele MN2, MN3 şi MN7 sunt nisipuri fine.

Concentraţia arsenului din sedimentele marine recente variază între 4,40 mg/kg şi 7,10 mg/kg, cu o medie de 5,86 mg/kg, valori ce se încadrează în limitele impuse de *Ordinul 161/2006* care face referire la calitatea corpurilor de apă, dar şi a sedimentelor. *I. Catianis şi colab.* (2016) au obţinut o valoare medie a arsenului în sedimentele marine prelevate şi analizate de la Midia de 13 mg/kg ± 9,84 mg/kg. Variaţiile de concentraţie care apar sunt determinate de o serie de factori, precum: structura geologică, alterarea şi transportul materialului, proprietăţile fizice şi chimice ale mediului de transport (turbiditatea, suspensiile, pH-ul, potenţialul redox), dar şi de factorul antropic. Parametrii statistici calculaţi pentru concentraţia As (mg/kg) din sedimentele analizate sunt prezentaţi în tabelul 1.

Distribuţia spaţială a As din sedimentele tinere ale Mării Negre este prezentată în figura 3. Aceasta evidenţiază concentraţii mai ridicate în sectorul nordic, între Constanţa şi Midia Năvodari, dar şi în zonele cu surse de poluare punctiforme, cum sunt Mangalia sau Eforie.

Interpretarea datelor geochimice trebuie să pornească de la stabilirea limitelor fondului natural, care în lucrarea de faţă s-a determinat folosind ca

Scanned with OKEN Scanner

referinţă media abundenţei crustale. Ca alternativă se pot compara sedimentele contaminate prin mineralizaţie cu rocile nealterate care nu conţin mineralizaţiile din regiunea studiată [*L. Kalender şi Ç.U. Suna, 2013*]. Comparativ cu standardele de calitate a sedimentelor [*Ordinul 161/2006*], dar şi cu datele obţinute în urma analizei sedimentelor litorale, s-au obţinut limitele fondului natural pentru arsen ca fiind cuprinse între 5,1 mg/kg şi 6,7 mg/kg, cu o valoare medie de 5,9 mg/kg.

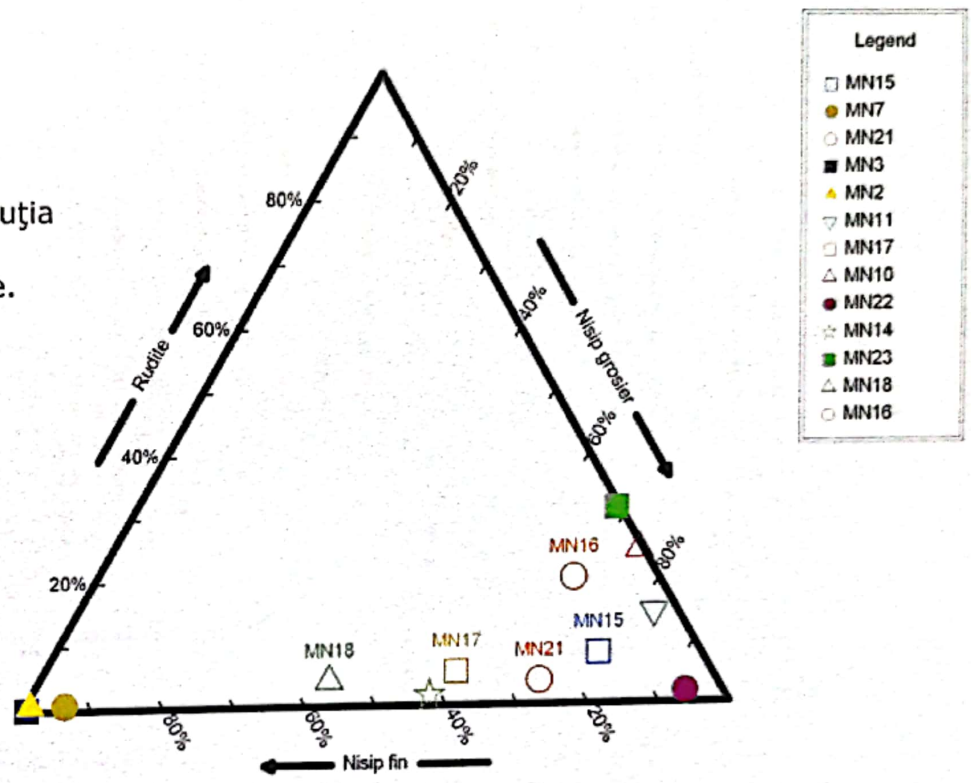


Figura 2. Distribuţia fracţiunilor granulometrice.

Tabelul 1. Parametrii statistici pentru concentraţia arsenului (mg/kg) din sedimentele litorale studiate.

Numărul de probe	25
Media	5,86
Mediana	5,90
Minim	4,40
Maxima	7,10
Varianţa	0,51
Deviaţia standard	0,71
Ascuţimea	-0,48
Aplatizarea	-0,05

Valorile indicilor ecologici determinate prin calcul şi folosite în cuantificarea gradului de poluare a sedimentelor marine sunt redate în figura 4. Aceste valori variază de la probă la probă, fiind influenţate atât de factorii naturali cât şi, într-o mai mare măsură de factorii antropici.

Scanned with OKEN Scanner

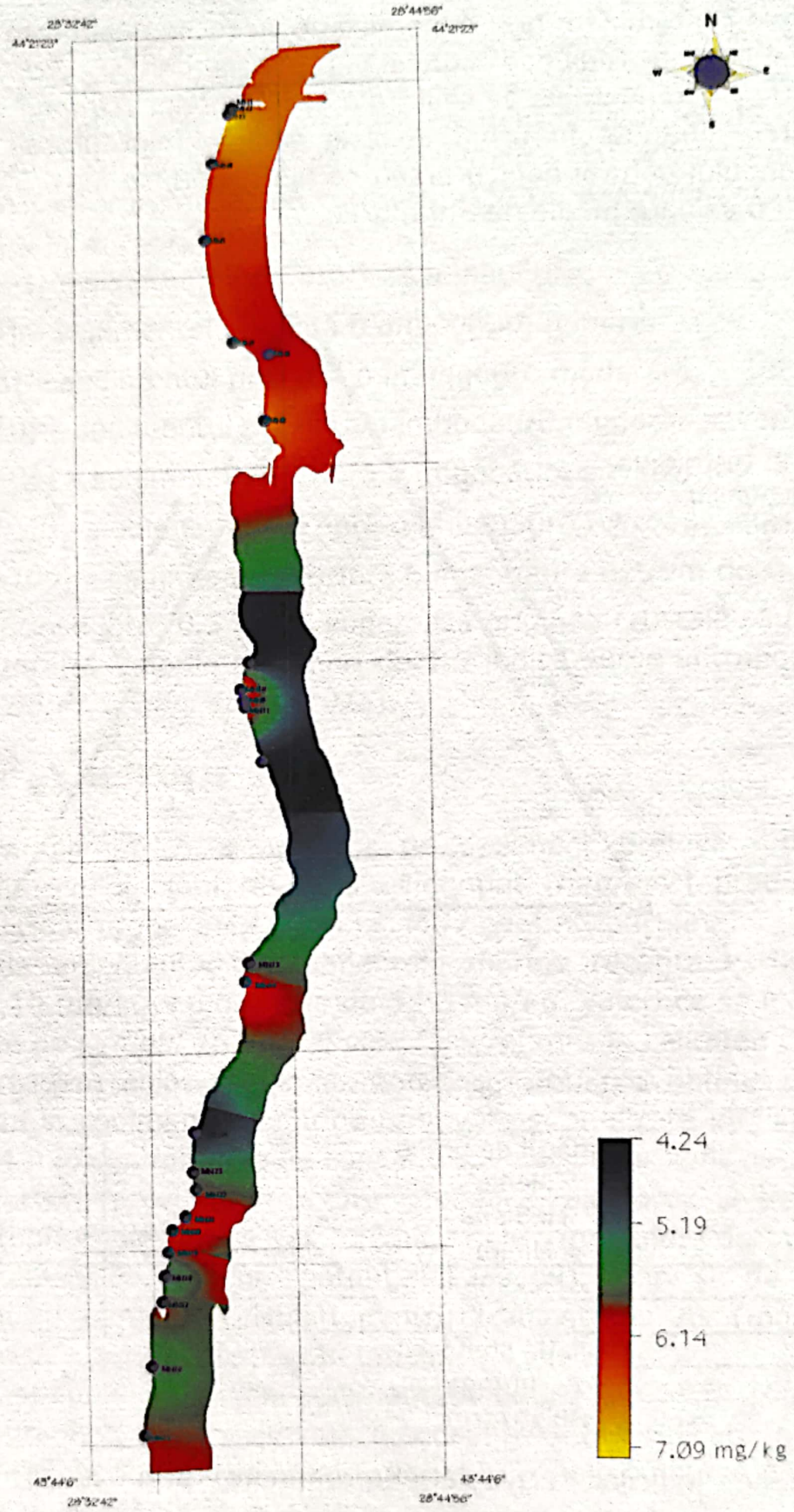


Figura 3. Distribuţia spaţială a concentraţiei arsenului (mg/kg) în sedimentele litoralului românesc al Mării Negre.

Scanned with OKEN Scanner

Valorile FC arată că sedimentele au un grad considerabil de contaminare pentru arsen, iar valorile I_{geo} permit încadrarea probelor analizate în clasa a II-a, corespunzătoare unui sediment moderat contaminat. Întru-cât rezultatele obţinute prin calcularea EF sunt cuprinse între 4 şi 9, ne permit să afirmăm că sedimentele prezintă o îmbogăţire moderată şi moderat severă în arsen.

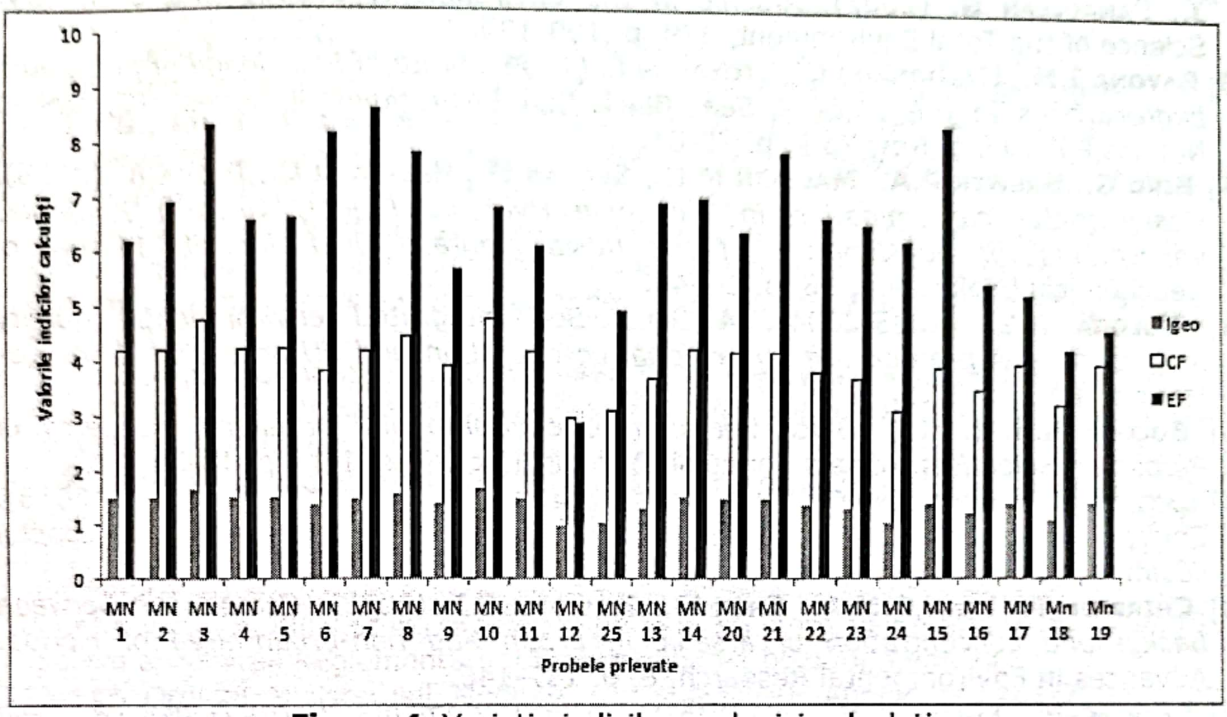


Figura 4. Variaţia indicilor ecologici calculaţi.

Degradarea calităţii sedimentelor din zona litoralului românesc este consecinţa activităţii antropice. Sursele de poluare pot fi industriale (şi generatoare de mari cantităţi de poluanţi sub formă de ape reziduale, aditivi folosiţi în rafinarea petrolului, derivaţi petrolieri), precum industria chimică şi de rafinare a petrolului (Midia Năvodari), Şantierele navale (Constanţa, Mangalia) sau sursele de poluare punctiforme urbane (Mamaia, Eforie, Constanţa, Mangalia), în care este dezvoltat şi turismul sezonier.

IV. CONCLUZII

Conţinutul de arsen din sedimentele recente ale litoralului românesc al Mării Negre se încadrează în limitele impuse de legislaţia în vigoare, deşi se înregistrează uşoare îmbogăţiri de natură antropică, care sunt mai însemnate în incinta porturilor şi în zonele de mică adâncime din dreptul deversărilor de ape uzate. Dintre fracţiunile granulometrice, predomină cele nisipoase (grosiere şi medii) care nu se corelează cu conţinutul de arsen. Valorile parametrilor ecologici calculaţi arată o degradare a calităţii sedimentelor studiate.

Scanned with OKEN Scanner

[17] **Pecheanu I.N.** (1998). *Geochimia unor metale grele şi influenţă unor poluanţi asupra mediului marin costier românesc al Mării Negre* (Teză de doctorat). Universitatea „Alexandru Ioan Cuza" din Iaşi.

[18] **Reimann C., Filzmoser P., Garrett R.G.** (2005). *Background and threshold: critical comparison of methods of determination*. Science of the Total Environment, 346, p. 1–16.

[19] **Sari E., Unlu S., Apak R., Balci N., Koldemie B.** (2014). *Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of Ambarli Port Area (Istanbul, Turkey)*. Ekoloji, 23(90), p. 1-9.

[20] **Stânescu I.** (1983). *Oceanele şi mările Terrei*. Ed. Albatros, Bucureşti.

[21] **Vespremeanu E.** (2004). *Geografia Mării Negre*. Ed. Universităţii Bucureşti.

[22] **Xu G., Liu J., Pei S., Kong X., Hu G.** (2014). *Distribuţion and source of heavy metals in the surface sediments from the near-shore area, North Jiangsu province, China*. Marine Pollution Bulletin, 83, p. 275-281.

[23] **Wang Z., Wang Y., Chen L., Yan C., Yan Y., Chi Q.** (2015). *Assessment of metal contamination in coastal sediments of the Maluan Bay (China) using geochemical indices and multivariate statistical approaches*. Marine Pollution Bulletin, 99 (1-2), p. 43-53.

[24] **Wilson J., Komakhide A., Osadchaya T., Alyomov S., Romanov A., Tediashvili M.** (2008). *Evaluating ecological quality in the north eastern Black Sea coastal zone*. Marine Pollution Bulletin, 57, p. 202-207.

[25] http://www.nap.edu/read/9003/chapter/1. *Arsenic: Medical and Biological Effects of Environmental polutants* (1977). The National Academies Press. Washington D.C.

[26] http://www.mmediu.ro/beta/wp-content/uploads/2012/07/2012-07 - accesat în decembrie 2014.

[27] *** Ordinul Ministerului Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului nr. 756/1997 pentru aprobarea Reglementării privind evaluarea poluării mediului.

[28] *** Ordinul Ministerului Mediului şi Gospodăririi Apelor nr. 161/2006 pentru aprobarea Normativului privind clasificarea calităţii apelor de suprafaţă în vederea stabilirii stării ecologice a corpurilor de apă.

Scanned with OKEN Scanner

TIPARUL EXECUTAT LA
IMPRIMERIA EDITURII UNIVERSITĂŢII
„ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAŞI
700109 Iaşi, Pinului 1A, tel./fax 0232 314947
Apărut: 2018
Comanda: 438

Informaţii şi comenzi:
www.editura.uaic.ro
editura@uaic.ro

Scanned with OKEN Scanner

CONSTANTIN RUSU • DUMITRU BULGARIU
(coordonatori)

STUDII ŞI CERCETĂRI ÎN GEOŞTIINŢE

Vol. 2

Cartea abordează probleme de interes actual sau de perspectivă din domeniul geoştiinţelor care privesc studiul complex (genetic, fizico-chimic, mineralogic, teritorial, utilitarist etc.) al învelişului de sol, cartografierea digitală şi aplicaţii SIG în analiza resursei pedologice, dar şi de geografie umană, legate prioritar de aspecte geodemografice şi de specificul aşezărilor umane sau de calitatea locuirii ş.a. Cartea se adresează tuturor celor care, direct sau indirect, sunt preocupaţi de diferite aspecte din domeniul geoştiinţelor şi care agreează o abordare interdisciplinară a problemelor din acest domeniu. Materialul inclus în această carte a încercat să realizeze o omogenizare, o „aducere în acord" a multitudinii de informaţii referitoare la diferite aspecte ale unor probleme de convergenţă pentru mai multe domenii ştiinţifice, concentrate însă în domeniul geoştiinţelor.

Din cuprins:

• Cartografierea digitală a învelişului de sol • Populaţia României în context european • Studiul relaţiilor de interdependenţă ale sistemelor geografice în context local, regional şi continental

ISBN: 978-606-714-254-9 *general*
ISBN: 978-606-714-478-9 *vol. 2*

9 786067 144789

EDITURA UNIVERSITĂŢII „ALEXANDRU IOAN CUZA" DIN IAŞI

Scanned with OKEN Scanner